JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **469.**

MIT 10 FIGUREN IM TEXT.

PRINCETON UNIVERSITY LIBRARY

1 9 2 9

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

PURDUE
UNIVERSITY
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 469. Bandes.

Seite

G. Wittig, H. Kleiner und J. Conrad, Über die o-Benzidin-Umlagerung des 3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazols 1

Wolfgang Langenbeck, Über organische Katalysatoren. III. Die Bildung von Oxamid aus Dicyan bei Gegenwart von Aldehyden 16

Jakob Meisenheimer und Walter Theilacker, Ist das 2,3-Diphenyl-indon in optisch-aktive Antipoden spaltbar? . 26

Hans Reihlen und U. v. Kummer, Über komplexe Metallcyanide. II 30

Hans Lindemann und Hans Cissée, Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen 44

K. v. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke und B. Ottens, Über N-Alkyl- und Aryl-tetrahydro-indazole 57

K. v. Auwers, J. Conrad und A. Ernecke, Über Aufbau und Spaltung quartärer Tetrahydro-indazoliumsalze 82

A. E. Tschitschibabin, A. W. Kirssanow, A. J. Korolew und N. N. Woroschzow jun., Über nichtgerbende Substanzen des Extraktes aus dem Wurzelstock des Badans (Saxifraga crassifolia). I Bergenin 93

Jakob Meisenheimer und Walter Theilacker, Zur Frage der Konstitution der Oxime. (10. Mitteilung zur Kenntnis der Oxime und der Beckmannschen Umlagerung.) 128

L. Ruzicka und J. R. Hosking, Höhere Terpenverbindungen. XXXVII. Über die Agathen-disäure, die krystallisierte Harzsäure $C_{20}H_{30}O_4$ des Kaurikopals, des Hart- und des Weichmanilakopals. Mit 1 Figur im Text 147

Heinrich Wieland und Gerhard Oertel, Über ein neues Strychnus-Alkaloid. I. 193

Heinrich Wieland und Wilhelm Münster, Über die bei der Oxydation des Brucins durch Chromsäure entstehenden Säuren. Mit 3 Figuren im Text 216

C. Weygand und H. Baumgärtel, Über ein natürliches System der polymorphen Formen des p'-Methylchalkons. Zugleich VII. Mitteilung über die Isomerieverhältnisse in der Chalkonreihe. Mit 1 Figur im Text 225

Heinrich Wieland und Wilhelm Franke, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XVI. Über das Rosten des Eisens. Mit 5 Figuren im Text 257

82873

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., J. Conrad, A. Ernecke und B. Ottens 57.
Auwers, K. v., J. Conrad und A. Ernecke 82.
Baumgärtel, H., siehe C. Weygand.
Cissée, H., siehe H. Lindemann.
Conrad, J., siehe G. Wittig.
Conrad, J., siehe K. v. Auwers.
Ernecke, A., siehe K. v. Auwers.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Hosking, J. R., siehe L. Ruzicka.
Kirssanow, A. W., siehe A. E. Tschitschibabin.
Kleiner, H., siehe G. Wittig.
Korolew, A. J., siehe A. E. Tschitschibabin.
Kummer, U. v., siehe H. Reihlen.
Langenbeck, W. 16.
Lindemann, H., und H. Cissée 44.
Meisenheimer, J., und W. Theilacker 26. 128.
Münster, W., siehe H. Wieland.
Oertel, G., siehe H. Wieland.
Ottens, B., siehe K. v. Auwers.
Reihlen, H., und U. v. Kummer 30.
Ruzicka, L., und J. R. Hosking 147.
Theilacker, W., siehe J. Meisenheimer.
Tschitschibabin, A. E., A. W. Kirssanow, A. J. Korolew und N. N. Woroschzow jun. 93.
Weygand, C., und H. Baumgärtel 225.
Wieland, H., und W. Franke 257.
Wieland, H., und W. Münster 216.
Wieland, H., und G. Oertel 193.
Wittig, G., H. Kleiner und J. Conrad 1.
Woroschzow jun., N. N., siehe A. A. Tschitschibabin.

Digitized by Google

1929

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND 469, HEFT 1

Ausgegeben am 28. Februar 1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt.

	Seite
G. Wittig, H. Kleiner und J. Conrad, Über die o-Benzidin-Umlagerung des 3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazols	1
Wolfgang Langenbeck, Über organische Katalysatoren. III. Die Bildung von Oxamid aus Dicyan bei Gegenwart von Aldehyden	16
Jakob Meisenheimer und Walter Theilacker, Ist das 2,3-Diphenyl-indon in optisch-aktive Antipoden spaltbar?	26
Hans Reihlen und U. v. Kummer, Über komplexe Metallcyanide. II	30
Hans Lindemann und Hans Cissée, Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen	44
K. v. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke und B. Ottens, Über N-Alkyl- und Aryl-tetrahydro-indazole	57
K. v. Auwers, J. Conrad und A. Ernecke, Über Aufbau und Spaltung quartärer Tetrahydro-indasoliumsalze	82

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Schriftleitung besorgt Prof. Heinrich Wieland, München, Arcisstraße 1.

30 Sonderabzüge werden den Verfassern umsonst geliefert, eine größere Zahl unter Berechnung.

Der Vorzugsabonnementspreis beträgt für jede Gruppe von 4 Bänden (z. B. 457—460 usw.) M. 36.—. Einzelne Bände kosten M. 10.— Die Preise gelten für In- und Ausland bei direkter portofreier Zusendung jedes Heftes sofort nach Erscheinen.

Copyright 1929 by Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Schriftleitung behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegen laufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die **Korrekturen rasch zu erledigen.** Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrags.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. **Methyl-naphtyl-keton,** nicht „Methylnaphtylketon".

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern numeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Die Wiedergabe der **Analysen** ist von Band 430 an in der Schreibweise festgelegt. Wenn für dieselbe Substanz mehrere Analysen gleicher Art gebracht werden, empfiehlt sich die Anordnung gemäß folgendem Beispiel: 0,1270, 0,1404, 0,1176 g Subst.: 0,2854, 0,3062, 0,2459 g CO_2, 0,0903, 0,1244, 0,0990 g H_2O.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Schriftleitung.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

469. Band

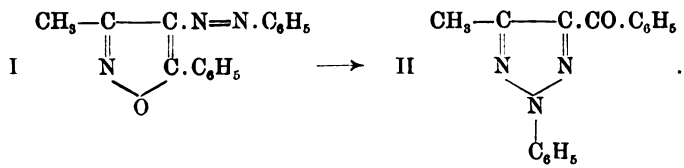
Über die o-Benzidin-Umlagerung des 3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazols;

von *G. Wittig*, *H. Kleiner* und *J. Conrad*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 4. Januar 1929.)

Vor einiger Zeit[1]) berichteten wir über eine merkwürdige Isomerisation, bei der sich ein *Isoxazol* in ein *Triazol* umwandelt:



Da die Frage interessierte, ob auch das entsprechende *Phenyl-hydrazo-isoxazol* eine ähnliche Umlagerung zu einem Triazolin eingehen würde, reduzierte man zunächst das *3-Methyl-4-phenylazo-5-phenyl-isoxazol*. Die Darstellung des Hydrazo-isoxazols, die wegen der Passivität der Azogruppe Schwierigkeiten bereitete, gelang schließlich bei elektrolytischer Hydrierung an einer Nickelnetzkathode. Erhitzte man das farblos krystallisierende Reduktionsprodukt über seinen Schmelzpunkt bei 136°, so beobachtete man an dem beschleunigten Ansteigen des Thermometers in der Schmelze, daß um 137° eine Reaktion einsetzte, die unter Gasentwicklung vor sich ging. Die bis auf 160° erhitzte Masse lieferte beim Verreiben mit Methylalkohol reines *3-Methyl-4-phenyl-*

[1]) B. 61, 1140 (1928).

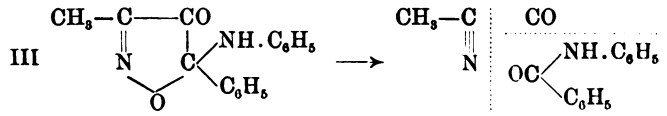
Digitized by Google

azo-5-phenyl-isoxazol; Anilin ließ sich auch mit der empfindlichen Chlorkalk-Reaktion nicht nachweisen. Das Phenylhydrazo-isoxazol wird also unter Abgabe elementaren Wasserstoffs dehydriert zum zugehörigen Phenylazo-isoxazol (I), das sich nun bei 180°[1]) zum *2-Phenyl-4-benzoyl-5-methyl-triazol-(1,2,3)* (II) isomerisiert.

Bei Umlagerungsversuchen mit verdünnten Mineralsäuren stellte man fest, daß das *3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazol* teilweise in der Säure in Lösung ging und zum anderen Teil ein säureunlösliches, gelbes Produkt lieferte; bei etwa 60° vollzog sich diese Reaktion innerhalb weniger Minuten, wobei unter Aufschäumen *Kohlenoxyd* entwich.

Zunächst wandte man sich der Aufklärung des „gelben Körpers" zu, der in intensiv gelben Nadeln krystallisierte und, wie die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung ergaben, die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ besaß. Bei 130° zersetzte er sich fast explosionsartig unter Abspaltung von *Kohlenoxyd* und verwandelte sich in eine farblose Substanz, die nun ohne Zersetzung bei 160—161° schmolz. Die Zerlegung der letzteren in Anilin und Benzoesäure und das Verhalten des dargestellten Vergleichspräparates zeigten einwandfrei, daß die Reaktionsweise zum *Benzanilid* geführt hatte.

Eine einfache Interpretation dieser Tatsache, daß 1 Mol des „gelben Körpers" unter Abgabe von Kohlenoxyd 1 Mol Benzanilid liefert, führte dazu, den „gelben Körper" als ein Isoxazolon (III) zu formulieren:



Leider gelang es nicht, das *Acetonitril*, das bei der thermischen Zersetzung des gelben Körpers als drittes Spaltprodukt auftreten müßte, nachzuweisen, da für diese Reaktion immer nur Dezigramme zur Verfügung standen.

Das fragliche Isoxazolon (III), das sich weder in Säuren

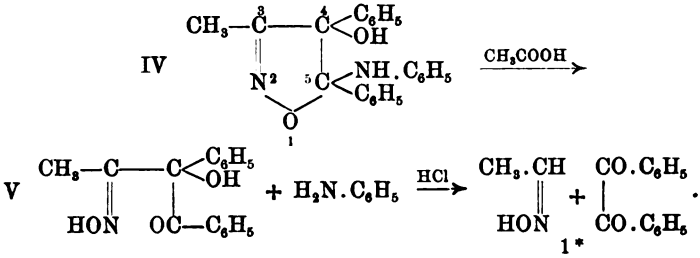
[1]) A. a. O.

Digitized by Google

noch in Laugen löste, blieb unter der oxydierenden Wirkung einer kalten, soda-alkalischen Permanganatlösung unverändert und trat auch mit Ketoreagenzien (z. B. Nitrophenyl-hydrazin) in der Kälte nicht in Reaktion. Unter energischeren Bedingungen machte sich die Zersetzlichkeit des gelben Körpers unangenehm bemerkbar, regelmäßig traten Umsetzungsprodukte des Benzanilids auf; denn kochende Säuren und Basen lieferten lediglich *Benzoesäure* neben *Anilin*. Die Bromierung in Eisessig- oder Chloroformlösung führte zum *4-Bromanilin*, *2,4-Dibromanilin*, bzw. zu den entsprechenden Benzoaten der bromierten Aniline.

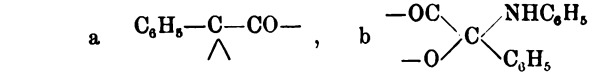
Da also der Konstitutionsbeweis des Isoxazolons wegen dieser enormen Zersetzlichkeit zunächst Schwierigkeiten bereitete, suchte man das Atomgefüge zu verfestigen und erreichte schließlich eine Stabilisierung durch Umsetzung des gelben Körpers mit *Phenyl-magnesium-bromid*. Es entstand ein krystallisiertes Carbinol, das bei 173,5° unter schwacher Zersetzung schmolz und mit der Summenformel $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (IV) den Erwartungen entsprach; denn die leicht als Kohlenoxyd abspaltbare Ketogruppe hatte sich in die Gruppe $>C(OH).C_6H_5$ verwandelt, die den Isoxazolring stabilisierte.

Nun konnte man mit kochender Essigsäure den Isoxazolring aufspalten, ohne daß ein tiefergehender Zerfall eintrat. Es entstand Anilin (Chlorkalkreaktion!) und eine bei 179,5—180° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}O_3N$, die in Säuren nicht, aber in Alkalien leicht löslich war. Dieses Oxim (V) lieferte bei der Weiterbehandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder beim trocknen Erhitzen über den Schmelzpunkt *Benzil*, das durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde:



Digitized by Google

Die leichte Aufsprengbarkeit des Fünfringes und die Abspaltung von Anilin unter dieser milden Versuchsbedingung ist auf das nach Art von Aldehydammoniak substituierte 5-Kohlenstoffatom im Ring zurückzuführen. Mit der Bildung von Benzil — auf die es hier ankommt — ist einwandfrei bewiesen, daß *vor* der Umsetzung des gelben Körpers mit Phenyl-magnesium-bromid die Gruppierung a im Isoxazolon vorgebildet war. Weiter spricht der leichte Zerfall des gelben Körpers in CO und $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$ dafür, daß der Anilinrest am 5-Kohlenstoffatom haftet, daß also im Isoxazolon die Gruppe b anzunehmen ist, die oben-

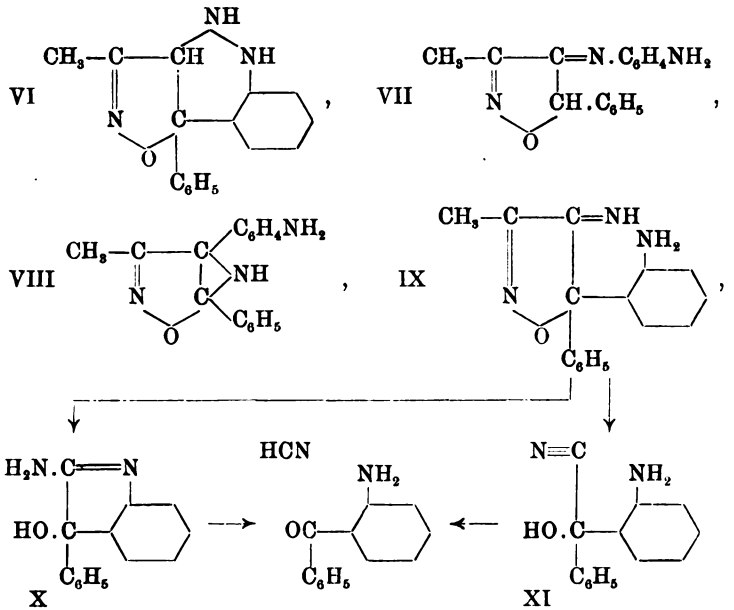


drein an der leichten Hydrolisierbarkeit des Isoxazolins IV eine Stütze findet. Berücksichtigt man schließlich, daß bei der Umwandlung des Phenylhydrazo-isoxazols in den gelben Körper die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül erhalten bleibt, so dürfte wohl seine nächstliegende Charakterisierung als *3-Methyl-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxazolon-(4)* mit den experimentellen Daten in Einklang stehen.[1])

Bei der Entstehung des Isoxazolons (III), auf deren Mechanismus noch später eingegangen wird, bildete sich nebenher — wie schon erwähnt — ein säurelösliches Produkt, das sich nach dem Abfiltrieren des gelben Körpers bei Zugabe von Natronlauge aus dem sauren Filtrat abschied. Da die Zusammensetzung der bei 179—180° unter Zersetzung schmelzenden Base ganz der des Ausgangsmaterials, des *3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazols* ($C_{16}H_{13}ON_3$) entsprach, dachte man zunächst an eine Isomerisierung zu einem Triazolin, die analog der oben erwähnten (I → II) verlaufen wäre. Aber sämtliche Reaktionen mit dieser Base, insbesondere ihre Passivität gegenüber Ketoreagenzien, widersprachen dieser Formulierung. Setzen wir den nächstliegenden Fall, daß unter Erhaltung des Isoxazolringes lediglich eine Verlagerung der Phenylhydrazo-Gruppe im Sinne von VI bis IX erfolgt war!

[1]) Über weitere Reaktionen des Isoxazolons vgl. Versuchsteil!

Digitized by Google



Die fragliche Base kondensierte sich in Gegenwart einer geringen Menge Salzsäure oder Natronlauge mit einem Molekül *Benzaldehyd* unter Bildung einer *Schiffschen Base*, die mit verseifenden Medien den Benzaldehyd wieder abspaltete. Da diese Kondensation das Vorhandensein einer primären Aminogruppe voraussetzt, wird Fall VI damit ausgeschaltet.

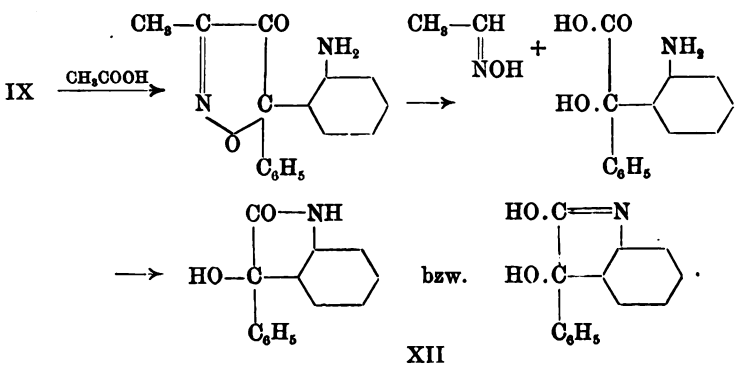
Unter der Einwirkung schmelzenden Alkalis wurde neben Ammoniak ein neues Amin gebildet, das sich als *o-Amino-benzophenon* erwies. Unter milderen Bedingungen, in kochender 30-proc. Kalilauge, entstand ein säurelösliches Amin von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}ON_2$, das mit konzentrierterem Alkali unter Abspaltung von *Blausäure* (Berlinerblau-Probe!) wieder das *o-Amino-benzophenon* lieferte. Die Zerlegung der Base $C_{14}H_{12}ON_2$ in $C_{13}H_{11}ON$ und HCN führt notwendig zu der Formulierung eines *cyclischen Amidins* (X) oder eines *Benzilsäurenitrils* (XI).

Für die Konstitutionsaufklärung der fraglichen Base (179—180°) ist eine Entscheidung zwischen X und XI ohne

Digitized by Google

Belang, da beide den oben gesetzten Fall VII ausschließen, mit dem sowohl die Bildung des Amidins wie die des Oxynitrils unverträglich ist. Wir möchten der Formulierung des cyclischen Amidins (X) den Vorzug geben, da *Benzilsäurenitrile* bisher nicht darstellbar waren, und da im Falle seiner Bildung in diesem speziellen Falle die orthoständige Aminogruppe mit der räumlich nahestehenden Nitrilgruppe unter Bildung des stabilen Fünfringes reagieren würde.

Die Entstehung des *cyclischen Amidins* X aus der Base vom Schmelzp. 179—180° läßt sich zwanglos deuten, wenn man dem Ausgangsprodukt die Formel IX zuerteilt; danach würde das Molekül in *Acetonitril* und in ein zweites Spaltstück zerfallen, wobei ein neues Ringsystem (X) entsteht. Eine Bestätigung dieser Auffassung, die sich ganz dieser Amidinbildung anpaßt, fand man in dem Verhalten der Base IX gegenüber *sauren* Medien. In verdünnten Mineralsäuren löste sich die Base und konnte nach kurzem Erwärmen wieder unverändert abgeschieden werden, aus kochenden Lösungen gewann man undefinierbare Produkte. Als aber die Base mit verdünnter Essigsäure stundenlang erhitzt wurde, verwandelte sie sich einheitlich in ein neues Amin von der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$, dessen Untersuchung zu dem Ergebnis führte, daß hier das schon bekannte [1]) *3-Phenyl-dioxindol* (XII) vorlag; das aus *Isatin* und *Phenylmagnesium-bromid* gewonnene Vergleichspräparat



XII

[1]) Kohn, M. 31, 797 (1910).

Digitized by Google

schmolz ebenfalls wie die Base $C_{14}H_{11}O_2N$ bei 209—210°; ein Mischschmelzpunkt beider Körper zeigte keine Depression. Die Bildung des Dioxindols aus der Base (179 bis 180°) steht in bestem Einklang mit vorhergehender Formelreihe.

Berücksichtigt man für die erwähnten Umsetzungen der untersuchten Base mit Kalilauge und Essigsäure die Möglichkeit einer Pinakolinumlagerung[1]), so wäre noch die Formel VIII mit dem N-haltigen Dreiring zu diskutieren. Aber gegen diese Formulierung, die vielleicht bei der Bildung der Base aus dem Phenylhydrazo-isoxazol als Zwischenprodukt eine Rolle spielt, spricht die relative Beständigkeit der Base in kalten Mineralsäuren und die Tatsache, daß bei allen Darstellungsversuchen ein einheitliches Amin gefunden wurde, während die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome im Dreiring die Bildung zweier Diastereomeren erwarten ließe.

Um die noch zweifelhafte Ketimidgruppe (nach dem Formelbild IX) nachzuweisen, studierte man die Komplexbildung von $SnCl_4$ mit der Base. Würde eine farbige Molekülverbindung entstehen, so wäre nach Untersuchungen von Hieber[2]) die C=N-Bindung sichergestellt. Je nach den Mengenverhältnissen der Komponenten entstand ein definiertes farbloses Additionsprodukt $[SnCl_4.(C_{16}H_{18}ON_2.NH_3)_2]$, in dem offenbar die beiden koordinierten Molekel mit den *Amino*gruppen am Zentralatom haften. Bei Zugabe von überschüssigem $SnCl_4$ beobachtete man neben dem farblosen, schwer löslichen, schon erwähnten Additionsprodukt die Bildung einer violetten Lösung, aus der sich leider die farbige Molekülverbindung nicht isolieren ließ.[3])

Die Gesamtheit der Reaktionen[4]) spricht also dafür, daß die Base nach IX zu formulieren ist, demnach als das *Ketimid* des *3-Methyl-5-gem.-phenyl-o-aminophenyl-isoxazolons-(4)* aufgefaßt werden muß.

Mit der Aufklärung der beiden Reaktionsprodukte, die sich aus dem *3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazol* ge-

---

[1]) Die meist unter dem Einfluß von Säuren, ausnahmsweise aber in Gegenwart von Alkalien sich vollziehen kann. [Madelung, B. 60, 2479 (1927)].

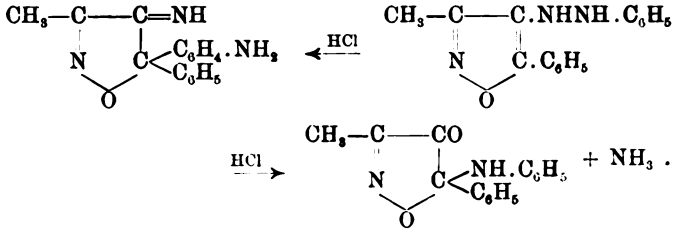
[2]) A. 456, 86 (1927).

[3]) Gegen die Möglichkeit, daß 1 Molekül der Base mit seiner NH_2- und NH-Gruppe *zwei* Koordinationsstellen besetzt, spricht die Erfahrung, daß der dabei sich ausbildende Siebenring nie in Molekülverbindungen beobachtet wurde.

[4]) Weitere Umsetzungen sind im Versuchsteil beschrieben.

Digitized by Google

bildet haben, läßt sich eine einheitliche Darstellung für ihre Entstehung im Sinne folgenden Schemas geben:



Unter dem Einfluß der Säure (Bildung von koordinativ vierwertigem Stickstoff) reißt die N—N-Bindung im Hydrazoisoxazol, und der Phenylaminorest springt an das Nachbarkohlenstoffatom im Isoxazolring; im einen Falle (*Semidinumlagerung!*) wird die wandernde Gruppe mit der freien Stickstoffvalenz gebunden, im anderen Falle „überschlägt" sich der Phenylaminorest und haftet mit dem Benzolkern orthoständig zur Aminogruppe am Isoxazolring. Die zweite Umwandlung würde zu den *o-Benzidinumlagerungen* zu zählen sein, von denen u. E. trotz vieler Bemühungen Jacobsons[1]) erst *eine* von Meisenheimer[2]) festgestellt wurde. Zu ergänzen wäre noch, daß im ersten Falle nach der Dislokation Ammoniak herausgespalten wird unter Bildung des gelben Isoxazolons, das nun infolge seiner Zersetzlichkeit die bei der Reaktion auftretende Kohlenoxydabgabe veranlaßt.

Der *Justus-Liebig-Gesellschaft* sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazol.

I. Zu 5 g *3-Methyl-4-phenylazo-5-phenyl-isoxazol*[3]) in 150 ccm heißem Alkohol fügt man eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 50 g Wasser. Als Anodenraum wird ein mit heißer Sodalösung gefüllter Tonzylinder[4]) eingesetzt

[1]) A. **303**, 290 (1898); **427**, 148 (1922).
[2]) B. **36**, 4153 (1903).
[3]) B. **61**, 1143 (1928).
[4]) Vgl. Elbs, Z. El. Ch. **5**, 108—113 (1898—1899).

Digitized by Google

mit einem Platindrahtnetz als Anode, während als Kathode ein Nickeldrahtnetz dient. Man elektrolysiert die zum gelinden Sieden erhitzte wäßrig-alkoholische Lösung bei einer Stromdichte von 0,4 Amp., bezogen auf 10 qcm. Nach einer Stunde ist der Reduktionsprozeß beendet und es krystallisiert das fast reine *Hydrazo-isoxazol* aus (3,5 g).

II. Weniger befriedigend verläuft die Reaktion nach folgender Methode: Eine Lösung von 5 g der *Isoxazols* in 150 ccm heißem Alkohol versetzt man portionsweise mit Aluminiumpulver und je 1 ccm verdünnter Natronlauge, wobei darauf zu achten ist, daß die lebhafte Reaktion nicht nachläßt. Die entfärbte Lösung wird heiß filtriert und das aus dem erkalteten Filtrat ausgefallene Reduktionsprodukt abgesaugt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136° unter Zersetzung.

0,1967 g Subst.: 0,5244 g CO_2, 0,1025 g H_2O. — 0,2073 g Subst.: 29,1 ccm N (16°, 743,5 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$	Ber.	C 72,5	H 5,7	N 15,9
	Gef.	„ 72,7	„ 5,8	„ 15,9.

Umlagerung des Hydrazo-isoxazols mit verdünnter Salzsäure.

2 g *3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazol* erwärmt man mit 10 ccm 1 n-HCl unter Umschütteln auf dem Wasserbad, bis die Suspension sich gelb gefärbt und die Kohlenoxydentwicklung nachgelassen hat (etwa 2—3 Minuten). Nach dem Filtrieren der noch warmen Suspension krystallisiert man den gelben Rückstand, das *3-Methyl-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxalon-(4)* (III) aus Methylalkohol um und erhält gelbe Nadeln vom Schmelzp. 130° unter völliger Zersetzung. Ausbeute etwa 0,5 g.

0,1095 g Subst.: 0,2918 g CO_2, 0,0534 g H_2O. — 4,910 mg Subst.: 12,965 mg CO_2, 2,26 mg H_2O. — 0,0927 g Subst.: 8,5 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 72,2	H 5,3	N 10,5
	Gef.	„ 72,7, 72,0	„ 5,5, 5,2	„ 10,6.

Molekulargew.-Best. (kryoskopisch): 0,2126 g Subst. in 15,04 g Benzol. $\Delta = 0{,}328°$.

Ber. Mol.-Gew. 266 Gef. Mol.-Gew. 219.

Digitized by Google

Das obige, vom gelben Körper befreite Filtrat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, wobei (Ammoniakgeruch!) ein Niederschlag ausfällt, der aus einem Gemisch von Eisessig und Methylalkohol umkrystallisiert wird. Das *Ketimid* des *3-Methyl-5-gem.-phenyl-[o-aminophenyl]-isoxazolons-(4)* (IX) bildet farblose, in Säuren lösliche Prismen vom Schmelzp. 179—180° unter Zersetzung (NH_3!). Ausbeute etwa 0,5 g.

4,600 mg Subst.: 12,190 mg CO_2, 2,270 mg H_2O. — 0,0703 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$	Ber.	C 72,4	H 5,7	N 15,9
	Gef.	„ 72,3	„ 5,5	„ 16,0.

Reaktionen des 3-Methyl-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxazolons-(4) (III).

Thermische Zersetzung.[1]) 0,5 g des *Isoxazolons* werden bei 130° im Schwefelsäurebad zersetzt, wobei reines Kohlenoxydgas abgespalten wird, wie die Gasanalyse zeigte. Der fast farblose Rückstand (0,4 g) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160—161° und gibt mit dem vergleichsweise aus Anilin und Benzoylchlorid dargestellten *Benzanilid* keine Schmelzpunktsdepression.

Oxydationsversuch. Zu einer Lösung von 0,1 g des *Isoxazolons* (3 Tropfen Sodalösung) in Aceton fügte man eine Lösung von 0,018 g Kaliumpermanganat in feuchtem Aceton und ließ die Mischung stehen. Man kochte dann mit einigen Tropfen Alkohol auf, saugte vom Braunsteinschlamm ab und isolierte das *unveränderte* Ausgangsprodukt.

Verseifungsreagenzien. Kochende Natronlauge oder Salzsäure zersetzten das *Isoxazolon* zu *Benzoesäure* und *Anilin*, die sich nachweisen ließen. In kochendem Eisessig (auch bei längerem Erhitzen) zersetzte es sich zum *Benzanilid.*

Ketoreagenzien, wie Hydroxylamin, Nitrophenylhydrazin blieben unter den Bedingungen, die die Zersetzlichkeit des Isoxazolons vorschreibt, *ohne Einwirkung.*

Bromierungsversuche.

I. 0,15 g *Isoxazolon* in *Eisessig* wurden mit einer Lösung von Brom in Eisessig titriert, bis die Tüpfelprobe auf Jodkalium-Stärke-

[1]) Schon das Trocknen der Substanz auf dem siedenden Wasserbade zersetzt nachweislich einen Teil des Isoxazolons.

Digitized by Google

papier Bläuung zeigte; verbraucht wurden dabei 0,10 g Brom. Durch fraktioniertes Ausspritzen mit Wasser erhielt man ein nach dem Umkrystallisieren bei 139,5° schmelzendes Produkt, das der Analyse nach das *Benzoat* des *2,4-Dibromanilins* darstellte.

4,055 mg Subst.: 6,630 mg CO_2, 0,930 mg H_2O. — 3,040 mg Subst.: 0,1205 ccm N (26°, 723 mm). — 10,605 mg Subst.: 11,420 mg AgBr.

$C_{13}H_9ONBr$	Ber.	C 43,9	H 2,6	N 4,0	Br 45,0
	Gef.	„ 44,6	„ 2,6	„ 4,3	„ 45,8.

II. 0,5 g *Isoxazolon* in *Chloroform* versetzte man mit einer Lösung von 0,35 g Brom im gleichen Solvens. Nach kurzem Stehen schied sich das bromwasserstoffsaure Salz des *p-Bromanilins* ab, das beim Zersetzen mit Natriumacetatlösung das p-Bromanilin vom Schmelzpunkt 63—64° lieferte, welches mit dem Vergleichspräparat bei 64 bis 65° schmolz. Aus der filtrierten Chloroformlösung isolierte man das *Benzoat* des *2,4-Dibromanilins*, das mit dem nach I dargestellten keine Schmelzpunktsdepression gab und sich bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoesäure und in das *2,4-Dibromanilin* vom Schmelzp. 75—76° zerlegen ließ. Weitere durch fraktionierte Reinigung erhaltene Produkte aus I und II konnten nicht erhalten werden.

3-Methyl-4-gem.-3-phenyl-oxy-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxazolin-(4,5) (IV).

Zu einer ätherischen Lösung von etwa 0,5 g *Phenylmagnesiumbromid* fügt man eine Suspension von 0,1 g *Isoxazolons* in absolutem Äther, wobei ein lebhaftes Aufkochen beobachtet wird. Nach $^1/_2$stündigem Kochen und Stehen der Lösung über Nacht zersetzt man sie mit Ammonchloridlösung, äthert das erhaltene *Isoxazolin* aus und krystallisiert es aus Benzol um. Verfilzte, farblose Nädelchen, die bei 173,5° unter schwacher Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkoholen, schwer in Kohlenwasserstoffen.

4,440 g Subst.: 12,480 mg CO_2, 2,30 mg H_2O. — 2,330 mg Subst.: 0,167 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$	Ber.	C 76,7	H 5,9	N 8,1
	Gef.	„ 76,7	„ 5,8	„ 8,3.

[α-Isonitroso-äthyl]-benzoin (V).

0,2 g des vorstehenden *Isoxazolins* werden in einer Mischung von 10 ccm 1n-Essigsäure und 5 ccm Aceton 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die mit Natronlauge

Digitized by Google

alkalisch gemachte Lösung schüttelt man mit Äther durch, in dem sich nachweislich (Chlorkalk-probe!) *Anilin* löst, säuert wieder an und extrahiert das *Oxim* mit Äther. Ausbeute 60 mg. Aus Benzol krystallisieren weiße, alkalilösliche Nädelchen vom Schmelzp. 179—180° unter Zersetzung.

5,002 mg Subst.: 13,050 mg CO_2, 2,52 mg H_2O. — 3,077 mg Subst.: 0,144 mm N (21,5°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$	Ber.	C 71,4	H 5,6	N 5,2
	Gef.	„ 71,2	„ 5,6	„ 5,4.

Eine Probe wurde über den Schmelzpunkt erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Der gelbe Rückstand erwies sich als schwach verunreinigtes *Benzil* vom Schmelzpunkt 91—93°.

Zum gleichen Resultat führte die Behandlung des *Oxims* mit 2 n-Schwefelsäure.

Die Einwirkung von 2 n-Schwefelsäure auf das *Isoxazolin* hat die unmittelbare Bildung von *Benzil* neben *Anilin* zur Folge, während bei längerem Kochen mit 2 n-Natronlauge aus dem *Isoxazolin* neben *Anilin* die *Benzilsäure* erhalten wird, die offenbar aus dem *Benzil* durch nachträgliche Umlagerung entsteht.

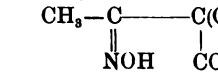
3-Methyl-4-gem.-methyl-oxy-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxazolin-(4,5) (analog IV).

0,1 g *3-Methyl-5-gem.-phenyl-phenylamino-isoxazolon-(4)* trägt man in eine ätherische Lösung von überschüssigem *Methylmagnesium-jodid* ein, wobei eine lebhafte Methanentwicklung beobachtet wird. Nach beendeter Umsetzung auf dem Wasserbade zersetzt man den Kolbeninhalt mit Ammonchloridlösung, extrahiert das *Carbinol* mit Äther und krystallisiert es aus verdünntem Methylalkohol um. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 201° unter schwacher Zersetzung.

4,095 mg Subst.: 10,795 mg CO_2, 2,415 mg H_2O. — 3,110 mg Subst.: 0,29 ccm N (26°, 723 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$	Ber.	C 72,3	H 6,4	N 9,9
	Gef.	„ 71,9	„ 6,6	„ 10,1.

2-Benzoyl-3-isonitroso-butanol-(2),



Nach kurzem Kochen des vorstehenden *Isoxazolins* mit 2 n-Schwefelsäure und häufigem Ausäthern der sauren Lösung erhält man

Digitized by Google

das *Oxim*, das aus Benzol farblose Blättchen vom Schmelzp. 145° bildet.

4,110 mg Subst.: 9,580 mg CO_2, 2,38 mg H_2O. — 3,643 mg Subst.: 0,215 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$	Ber.	C 63,7	H 6,3	N 6,8
	Gef.	„ 63,6	„ 6,5	„ 6,8.

Die ausgeätherte Lösung machte man alkalisch und verkochte das *Anilin*, das sich in der Vorlage mit der Chlorkalk-reaktion nachweisen ließ.

Reaktionen des Ketimids vom 3-Methyl-5-gem.-phenyl-o-aminophenyl-isoxazolon-(4) (IX).

Ketoreagenzien. 0,2 g des *Ketimids* kochte man mit einer Lösung von 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig auf und ließ die Lösung tagelang stehen. Es wurde unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

Bromierung. 0,100 g des *Ketimids* werden in trocknem Chloroform mit 0,061 g Brom (1 Mol) im gleichen Solvens versetzt. Nahezu quantitativ fällt das bromwasserstoffsaure Salz des *Ketimids* vom *3-Methyl-5-gem.-phenyl-[o-amino-p-brom-phenyl]-isoxaxolon-(4)* (0,160 g) vom Schmelzp. 172,5° unter Zersetzung.

0,1380 g Hydrobromid wurden mit 4,00 ccm $^n/_{10}$-NaOH auf dem Wasserbade erwärmt und mit 0,75 ccm $^n/_{10}$-HCl zurücktitriert.

$C_{16}H_{15}ON_3Br_2$	Ber.	$^n/_{10}$-NaOH 3,25 ccm
	Gef.	„ 3,25 ccm.

Die *freie Base* liefert nach dem Umkrystallisieren aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzp. 175°.

3,595 mg Subst.: 4,116 ccm N (29°, 725 mm). — 9,575 mg Subst.: 5,245 mg AgBr.

$C_{16}H_{14}ON_3Br$	Ber.	N 12,2	Br 23,2
	Gef.	„ 12,3	„ 23,3.

Acetylierung. 0,3 g des *Ketimids* kocht man 1 Stunde in *Essigsäureanhydrid* und saugt nach dem Erkalten die auskrystallisierten Prismen ab, die in Säuren unlöslich sind und aus Alkohol umkrystallisiert bei 254° schmelzen.

0,1005 g Subst.: 10,4 ccm N (11°, 744,6 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 12,0 Gef. N 12,0.

Die Acetylgruppe ist jedenfalls in die NH_2-Gruppe eingetreten.

Benzylidenverbindung.

I. Diese Schiffsche Base entsteht aus einer Lösung des *Ketimids* in Eisessig unter Zugabe von überschüssigem

Digitized by Google

Benzaldehyd und wenig gasförmiger Salzsäure. Nach fünftägigem Stehen läßt man die Lösung verdunsten und äthert den sodaalkalisch gemachten Rückstand aus. Aus Methylalkohol oder besser aus Benzol erhält man derbe, farblose Krystalle vom Schmelzp. 195,5—196°.

II. Aus einer Lösung des *Ketimids* in Methylalkohol unter Zugabe von überschüssigem *Benzaldehyd* und wenig Natriummethylat entstand nach mehrtägigem Stehen das gleiche Kondensationsprodukt.

5,143 mg Subst.: 14,750 mg CO_2, 2,55 mg H_2O. — 3,115 mg Subst.: 0,319 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{23}H_{19}ON_3$	Ber.	C 78,2	H 5,4	N 11,9
	Gef.	„ 78,2	„ 5,5	„ 11,9.

Eine Probe wurde mit 2n-Essigsäure unter Zusatz von Methylalkohol 6 Stunden gekocht, filtriert und ausgeäthert. Nach dem Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit Natronlauge blieb im Äther *Benzaldehyd* (Geruch!) zurück, während in der Natronlauge *3-Phenyl-dioxindol* (vgl. weiter unten!) gelöst war.

Additionsprodukt des Ketimids mit Zinntetrachlorid.

1 Mol des *Ketimids* in Chloroform versetzt man mit 1 Mol *Zinntetrachlorid* in wenig Chloroform, wobei sofort ein weißer, krystalliner Niederschlag entsteht, der nach dem Absaugen, Waschen mit dem gleichen Solvens und Trocknen im evakuierten Exsiccator bei 127° unter Rotfärbung schmilzt.

0,1359 g Subst.: 0,0245 g SnO_2. — 0,0845 g Subst.: 4,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$(C_{16}H_{15}ON_3)_2.SnCl_4$	Ber.	Sn 15,0	Cl 17,9
	Gef.	„ 14,2	„ 18,0.

Als man zu einer Lösung von stark überschüssigem *Zinntetrachlorid* in Chloroform die Lösung des *Ketimids* zufügte, entstand wieder das gleiche Additionsprodukt vom Schmelzp. 127°, von dem abgesaugt wurde. Beim Eindunsten des Filtrats unter Feuchtigkeitsausschluß verblieb ein violett gefärbter Rückstand, der nicht einheitlich war und bei Zugabe von Wasser das *Ketimid* zurücklieferte.

Ketimid des 3-Phenyl-dioxindols (X).

I. 0,2 g des *Ketimids des Isoxazolons* (IX) werden mit 30-proc. Kalilauge unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol etwa 2 Stunden gekocht, wobei unter Abgabe von Ammoniak ein öliges Produkt entsteht. Nach häufigem Ausschütteln

Digitized by Google

der neutralisierten Lösung mit Äther wird der erhaltene Ätherrückstand mit Benzol ausgekocht und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Das Indolderivat bildet weiße, in Säuren lösliche Nädelchen vom Schmelzp. 204° unter Zersetzung.

II. 0,2 g des *Ketimids des Isoxazolons* trägt man in eine Lösung von überschüssigem Methyl-magnesium-jodid in Äther ein, wobei lebhaftes Aufbrausen (CH_4!) beobachtet wird. Man erhitzte dann das Reaktionsgemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade, zersetzte den Kolbeninhalt mit Ammonchlorid-lösung und reinigte das Indolderivat wie oben. Mit schlechter Ausbeute verbleibt das identische Produkt.

3,980 mg Subst:: 10,970 mg CO_2, 2,045 mg H_2O. — 3,640 mg Subst.: 0,4287 ccm N (30°, 723 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$	Ber.	C 75,0	H 5,4	N 12,5
	Gef.	„ 75,2	„ 5,8	„ 12,6.

Während dieses *Ketimid des Dioxindols* mit kochender konz. Salzsäure nicht verändert wird (tautomere Form!), entsteht in der Alkalischmelze innerhalb 10—15 Minuten das *o-Amino-benzophenon* vom Schmelzp. 104—105°, das mit dem Vergleichspräparat [1]) keine Schmelzpunktsdepression gibt. In der alkalischen Lösung läßt sich mit der Berlinerblauprobe außerdem *Blausäure* nachweisen.

3-Phenyl-dioxindol (XII).

0,2 g des *Ketimids* kocht man 5—6 Stunden mit verdünnter Essigsäure. Die alkalisch gemachte Lösung liefert beim Extrahieren mit Äther eine geringe Menge Ausgangsmaterial zurück. Nach dem Ansäuern äthert man nochmals aus und gewinnt so das *Dioxindol*, das aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 209—210° schmilzt.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Kohn [2]) dargestellten Vergleichspräparat zeigt keine Depression.

4,952 mg Subst.: 13,575 mg CO_2, 2,02 mg H_2O. — 3,483 mg Subst.: 0,191 ccm N (22°, 758 mm).

[1]) B. 42, 3118 (1909). [2]) M. 31, 797 (1910).

Digitized by Google

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber.	C 74,6	H 4,9	N 6,2
	Gef.	„ 74,8	„ 4,6	„ 6,3.

N-Acetylderivat. 0,1 g des Ketimids werden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Nach dem Zersetzen des Anhydrides mit kaltem Wasser krystallisiert man das *Acetat* aus Methylalkohol um. Schmelzp. 140—140,5°.

Die Mischprobe zeigt, daß dieses Dioxindolderivat mit dem nach Kohn[1]) hergestellten identisch ist.

In kochender Kalilauge geht das *Acetat* langsam in Lösung. Nach dem Ansäuern gewinnt man daraus das *3-Phenyl-dioxindol.*

Über organische Katalysatoren. III.[2])

Die Bildung von Oxamid aus Dicyan bei Gegenwart von Aldehyden;

von *Wolfgang Langenbeck.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingelaufen am 4. Januar 1929.)

Im Jahre 1859 versuchte Liebig[3]) aus Dicyan und Acetaldehyd synthetisch Äpfelsäure zu gewinnen. Diese Umsetzung gelang zwar nicht, aber Liebig beobachtete dabei eine andere, sehr merkwürdige Reaktion. Als er eine wäßrige Lösung von Dicyan mit Acetaldehyd versetzte und die Mischung längere Zeit bei gelinder Wärme stehen ließ, hatte sich eine reichliche Menge Oxamid abgeschieden. Das Verhalten einer wäßrigen Dicyanlösung ohne Aldehyd ist ganz anders, man erhält kein Oxamid, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe, z. B. Cyanwasserstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak.[4]) Liebig erkannte sofort die Beziehung,

[1]) M. 32, 905 (1911). [2]) II. Mitteilung B. 61, 942 (1928).

[3]) Liebigs Briefe an Wöhler vom 29. November, 4. und 25. Dezember 1859, A. 113, 14 (Anm.), 246 (1860).

[4]) Th. Zettel, M. 14, 224 (1893), daselbst auch die ältere Literatur.

Digitized by Google

die seine Beobachtung so interessant erscheinen läßt: „Das Cyan schien sich ganz und gar in Oxamid durch Verbindung mit Wasser umgesetzt und der Aldehyd ganz ähnlich wie ein Ferment dabei eingewirkt zu haben.“[1]) Wir würden heute lieber sagen: Der Aldehyd spielt die Rolle eines Katalysators, denn er erscheint nicht unter den Endprodukten der Reaktion. Daß es sich tatsächlich um eine Katalyse handelt, wird in der vorliegenden Arbeit noch exakter bewiesen werden.

Eine Untersuchung der Liebigschen Reaktion erschien reizvoll, denn die Hydratisierung eines Nitrils in vollkommen neutralem Medium bei niedriger Temperatur ist eine Umsetzung, zu der es bisher kaum eine Analogie gibt. Auch bestand die Aussicht, definierte Zwischenprodukte zu fassen, denn M. Berthelot und Péan de Saint-Gilles[2]) beschrieben einen Stoff, der bei der Einwirkung von Dicyan auf rohen Aldehyd entstand und der die Formel $C_6H_{10}O_4N_4$ (nach heutiger Schreibweise) besitzen sollte. H. Schiff[3]) schrieb ihm die Struktur (I) zu und glaubte, daß dieser

$$\text{I}\quad \begin{array}{llll} \text{CONH}- & \text{CH}- & \text{NH}- & \text{CO} \\ | & | & & | \\ \text{CONH}_2 & \text{CH}_3 & \text{NH}_2- & \text{CO} \end{array}$$

Stoff die Bildung des Oxamids vermittelt. Außerdem teilte Schiff die Beobachtung mit, daß ebenso wie der Acetaldehyd auch das Önanthol als Katalysator wirksam ist. Seitdem ist dieser Gegenstand nicht mehr untersucht worden.

Ich konnte nun feststellen, daß Berthelot nicht den einheitlichen Stoff in Händen gehabt hat. Das ist nicht verwunderlich, denn die Substanz erwies sich als außerordentlich empfindlich. Immerhin gelang es jetzt, sie in krystallinem und reinerem Zustand zu isolieren. Ihr Verhalten zeigt, daß sie einer anderen Verbindungsklasse angehört, als Schiff annahm. Alle experimentellen Tatsachen lassen darauf schließen, daß der Acetaldehyd in seiner Enolform, als Vinylalkohol, mit dem Dicyan reagiert. Die-

[1]) A. **113**, 15 (Anm.) (1860).
[2]) A. **128**, 338 (1863); C. r. **56**, 1172 (1863).
[3]) A. **151**, 211 (1869).

Digitized by Google

jenigen Aldehyde nämlich, die keine Enolform zu bilden vermögen, wirken auch nicht hydratisierend auf Dicyan. So sind z. B. unwirksam: Formaldehyd, Benzaldehyd[1]), Chloralhydrat und Glucose. Genau wie Acetaldehyd wirkt dagegen der Propionaldehyd.

Daß die Enolform des Aldehyds der eigentlich wirksame Katalysator ist, zeigt auch eine andere, auf den ersten Blick sehr überraschende Beobachtung; die Hydratisierung des Dicyans mit Acetaldehyd gelingt nicht in schwach saurer Lösung. Während also sonst die Wasserstoffionen beschleunigend auf die Verseifung der Nitrile wirken, machen sie in diesem Falle den organischen Katalysator unwirksam. Betrachten wir aber den Vinylalkohol als den Katalysator, so wird auch diese Erscheinung verständlich. Säuren wirken ja antikatalytisch auf die Umwandlung der Keto- in die Enolform.[2]) Da im gewöhnlichen Acetaldehyd nur wenig Vinylalkohol enthalten ist, und in saurer Lösung das Gleichgewicht sich nicht sofort wieder einstellt, wird die Reaktion zum Stehen kommen, sobald die Spuren der Enolform verbraucht sind.

Die Isolierung des Zwischenproduktes gelingt infolge der Tatsache, daß es sich viel schneller bildet, als es zerfällt. Man braucht also nur das Dicyan in der Kälte mit wäßriger Aldehydlösung einige Zeit reagieren zu lassen und die Lösung dann bei 30° im Vakuum einzuengen. Die Anwesenheit von Wasser ist schon für die Bildung der Zwischenverbindung unbedingt erforderlich.[3]) Die Reinigung des Stoffes war wegen seiner Empfindlichkeit nicht vollständig durchzuführen. Die Analysenzahlen weichen noch um 1—2 Proc. von den theoretischen Werten ab. Sie stimmen, zusammen mit dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung, am besten auf die Formel $C_4H_8O_3N_2$, die sich zerlegen läßt in

$$(CN)_2 + CH_3CHO + 2\,H_2O.$$

In der Tat zerfällt die Verbindung beim Erhitzen mit Wasser

[1]) Vgl. Liebigs Brief an Wöhler vom 25. Dezember 1859.
[2]) W. Dieckmann, B. 40, 2206 (1917).
[3]) A. Lieben, A. Spl. 1, 115 (1861).

Digitized by Google

in 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Acetaldehyd. Damit ist auch der katalytische Charakter der Liebigschen Reaktion bewiesen, der Acetaldehyd wird bei der Umsetzung vollständig zurückgewonnen.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien. Versetzt man die wäßrige Lösung bei Zimmertemperatur mit einigen Tropfen 0,1 n-Natronlauge, so tritt fast augenblicklich Zerfall in Oxamid und Acetaldehyd ein. Langsamer wirkt Sodalösung, viel langsamer wird die Verbindung durch starke Säuren gespalten. Auch die Spaltung mit Säuren liefert Oxamid und Acetaldehyd, daneben entsteht Oxalsäure.

Dieses Verhalten unterscheidet sich scharf von demjenigen der bisher bekannten Amid–Aldehyd-Verbindungen. Solche Stoffe entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf Säureamide[1]) (II):

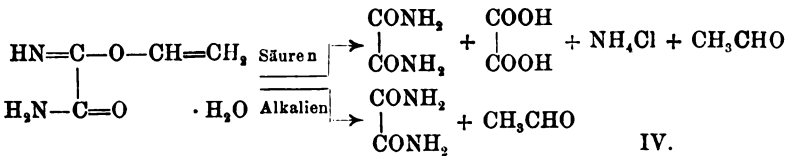
$$\text{II. } 2R{-}CONH_2 + R_1{\cdot}CHO = \begin{matrix} R{-}CONH \\ R{-}CONH \end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}R_1 + H_2O.$$

Sie sind verhältnismäßig beständig in neutraler und alkalischer Lösung und zerfallen erst beim Erhitzen mit Säuren. Unsere Zwischenverbindung ist dagegen gerade in alkalischer Lösung viel unbeständiger, als in saurer. Sie verhält sich also analog wie die Imino-phenyläther, die kürzlich von I. Houben und G. Blaese[2]) beschrieben worden sind. Z. B. zerfällt das Phenyl-acetimino-phenyläther-chlorhydrat (III) beim Erhitzen in Phenylacetamid, Phenylessigsäure, Ammoniumchlorid und Phenol, beim Versetzen mit Alkalien entsteht dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan Phenylacetamid und Phenol. Es ist bekannt, daß sich Phenole und Enole oft analog verhalten, ich möchte deshalb die Struktur und den Zerfall der Zwischenverbindung mit allem Vorbehalt gemäß (IV) formulieren:

$$\text{III. } C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH{\cdot}HCl}{\|}}{C}{-}O{\cdot}C_6H_5 \xrightarrow{\text{Alkalien}} C_6H_5{-}CH_2{-}CONH_2 + C_6H_5OH$$

[1]) Literatur bei K. Beaucourt, M. 49, 1 (1928).
[2]) B. 59, 2884, 2885 (1926).

Digitized by Google



Danach wäre die Zwischenverbindung als Oxalimino-monovinyläther zu bezeichnen, und 1 Mol. Wasser als Krystallwasser aufzufassen.[1]) Die Verbindung IV ist wohl *nicht* das *primäre* Zwischenprodukt, denn sogar die gereinigte Substanz liefert bei der Zersetzung etwas mehr als 1 Mol. Aldehyd. Noch deutlicher tritt der Überschuß des Aldehyds bei dem Rohprodukt zutage, das auch stets deutlich nach Acetaldehyd riecht. Man hat sich also wohl vorzustellen, daß zuerst das Dicyan auf beiden Seiten mit je 1 Mol. Acetaldehyd reagiert, und daß das eine Mol. Acetaldehyd besonders leicht wieder abgespalten wird.[2])

Wie bei jeder Katalyse, so muß auch hier die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß neben dem eigentlichen Katalysator noch Spuren anderer Stoffe für die Umsetzung unentbehrlich sind. Bis jetzt habe ich zwei Stoffe ausgeschlossen, die besonders im Verdacht der Mitwirkung standen, Quecksilberionen und Cyanwasserstoff. Man stellt das Dicyan meist mit Benutzung von Quecksilbersalzen dar, und Spuren dieser flüchtigen Stoffe können leicht in das Reaktionsgefäß sublimieren. Die Umsetzung gelingt aber genau ebensogut, wenn man das Dicyan aus Oxamid und Phosphor-pentoxyd gewinnt.[3]) Cyanwasserstoff-freies Dicyan läßt sich leicht darstellen, indem man das Gas über eine saure Silbernitratlösung leitet.[4]) Die sekundäre Bildung von Cyanwasserstoff aus Dicyan in wäßriger Lösung wird durch Gegenwart von Kohlendioxyd verhindert.[5]) Es war ein besonders glücklicher Umstand, daß die Kohlensäure stark genug ist, die Hydrolyse des Dicyans zu verhindern, und doch zu schwach, um die Enolisierung des Acetaldehyds zu stören. Als anorganischer Hilfskatalysator bleibt noch die Spur von Alkali, die aus dem Glas des Reaktionsgefäßes herausgelöst wird und die vielleicht

---

[1]) Über das Hydrat des Oxalimino-diäthyläthers vgl. J. U. Nef, A. 287, 284 (1895).

[2]) Daß das Dicyan leicht mit ungesättigten Alkoholen reagiert, zeigt die Umsetzung mit Allylalkohol. [Tollens, B. 5, 621 (1872)]; über die Reaktion mit Enolen bei Gegenwart von Natriumäthylat vgl. W. Traube, A. 332, 104 (1904).

[3]) C. Bertagnini, B. 104, 176 (1857).

[4]) Wallis, A. 345, 362 (1906). [5]) Zettel, M. 14, 227 (1893).

Digitized by Google

die Enolisierung des Aldehyds beschleunigt. Es kann sich aber nur um sehr geringe Mengen handeln, da stets ein Kolben aus Jenenser Geräteglas verwendet wurde, der schon längere Zeit in Benutzung war.

Beschreibung der Versuche.

1. Apparatur.

Ein Jenenser Rundkolben von 1040 ccm Inhalt war mit einem Tropftrichter und einem Apparat für Cyan-Entwicklung verbunden. Dieser bestand aus einem einseitig zugeschweißten Eisenrohr von 100 ccm Inhalt, dessen offenes Ende mit fließendem Wasser gekühlt und mittels Gummistopfen und Glasrohr an den Rundkolben angesetzt wurde.

Das Eisenrohr wurde nach A. Kemp[1]) mit einem innigen Gemenge von 6 g wasserfreiem Ferrocyankalium und 9 g Mercurichlorid beschickt und, nach dem geschlossenen Ende zu etwas geneigt, eingespannt. Die Apparatur wurde noch mit einem offenen Quecksilbermanometer und einem Kippschen Apparat für Kohlendioxyd-Entwicklung verbunden und dann mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Mit einem Bunsenbrenner wurde das Eisenrohr zu ganz schwacher Rotglut erhitzt, indem die Flamme allmählich von der Mitte des Rohres bis zum geschlossenen Ende geschoben wurde. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Druckdifferenx und die Temperatur abgelesen und durch den Tropftrichter die gewünschte Menge Aldehyd und Wasser hinzugegeben. Auf diese Weise gelang es, definierte Mengen Dicyan und Aldehyd miteinander in Reaktion zu bringen.

Unter den angegebenen Bedingungen entstand in dem Kolben von 1040 ccm Inhalt ein Druck von 350—400 mm Dicyan bei etwa 20°. Das Gas wurde zur Analyse mit überschüssiger 10-proc. Natronlauge geschüttelt und der entstandene Cyanwasserstoff nach Liebig titriert. Es ergab sich, daß das Gas aus fast reinem Dicyan bestand. Daher kamen bei den folgenden Versuchen, wenn nicht anders angegeben, 1,0 bis 1,2 g Dicyan zur Reaktion.

2. Reaktion mit HCN-freiem Dicyan.

Das Dicyan wurde in diesem Falle aus 25 g Mercuricyanid und 25 g Mercurichlorid dargestellt[2]) und über Glaswolle geleitet, die mit einer angesäuerten Lösung von Silbernitrat getränkt war. Zur Umsetzung kamen 0,5 g Dicyan + 2,5 g Acetaldehyd + 25 ccm Wasser. Der Unterdruck im

[1]) A. 48, 150 (1843).

[2]) L. Stuckert, Z. El. Ch. 16, 60 (1910).

Digitized by Google

Reaktionskolben wurde mit Kohlendioxyd ausgeglichen. Reaktionsdauer: 14 Stunden, Temp. 23°. Der Kolbeninhalt blieb wasserhell. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad schieden sich 0,15 g fast reines Oxamid aus.

2,50 mg Subst.: 0,666 ccm N_2 (16°, 759 mm).

$C_2H_4O_2N_2$ Ber. N 31,81 Gef. 31,42.

Ohne Aldehyd entstand unter den gleichen Bedingungen keine Spur Oxamid.

3. Reaktion mit Hg-freiem Dicyan.

Das Dicyan wurde bereitet durch Erhitzen von 3 g Oxamid und 20 g Phosphorpentoxyd auf 150—200°. Erhalten wurde eine Druckdifferenz von 410 mm auf 1040 ccm (21°), die aber nicht allein auf Dicyan zurückzuführen ist, da das Gas ziemlich unrein ist.

2 g Acetaldehyd + 20 g Wasser. Reaktionsdauer: 15 Stunden, Temp. 21°. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad fielen 0,56 g Oxamid aus.

4. Versuch in schwach saurer Lösung.

3 g Acetaldehyd + 30 g Wasser + 1,2 g Dicyan (nach Kemp) + 1 g Eisessig. 17 Stunden bei 20°. Das Reaktionsgemisch hinterläßt beim Eindampfen nur eine Spur Rückstand.

Ein Versuch mit 2 g Acetaldehyd + 20 g Wasser bei 14°, aber ohne Eisessig, gab in derselben Zeit 0,6 g Oxamid.

Das Versagen der Reaktion bei Gegenwart von Essigsäure beruht nach dem folgenden Versuch nicht etwa auf Polymerisation des Aldehyds: 3 g Acetaldehyd + 30 g Wasser + 1 g Eisessig wurden bei 20° zwei Wochen aufbewahrt. Die Mischung roch noch stark nach Aldehyd und gab mit p-Nitro-phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag des Hydrazons.

5. Versuch mit Propionaldehyd.

2 g Propionaldehyd + 20 g Wasser + 1,2 g Dicyan. 14 Stunden bei 20°. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad fielen 0,45 g Oxamid aus.

Digitized by Google

6. Isolierung einer Zwischenverbindung.

Wie schon die vorhergehenden Versuche zeigten, fällt das Oxamid nicht in dem Maße aus, wie das Dicyan verschwindet. Der folgende Versuch erlaubt die Geschwindigkeit abzuschätzen, mit der das Oxamid bei Zimmertemperatur ausfällt: Aus 5 ccm einer Lösung, die im Parallelversuch beim Erhitzen 0,08 g Oxamid lieferte, war nach einer Woche bei 20—25° erst 0,01 g Oxamid auskrystallisiert. Darauf beruht die Möglichkeit, unter milden Bedingungen ein Zwischenprodukt der Reaktion zu fassen.

Rohprodukt. 2 g Acetaldehyd + 20 g Wasser + 1 g Dicyan. 50 Stunden bei 15°.

Das Gemisch wurde bei einer Badtemperatur von 30° im Vakuum (15—17 mm) eingedampft. Beim Einengen auf 3 ccm begann eine weiße Masse auszufallen. Beim Abkühlen und längeren Stehen erstarrte schließlich der ganze Kolbeninhalt, er zeigte noch starken Geruch nach Acetaldehyd. Er wurde auf einem Tonteller abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 1,6 g.

Die Substanz war nur schwach gelblich, aber nicht deutlich krystallin. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Äthylalkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Essigester.

Der Stoff schmolz, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, zwischen 115 und 140°, er schäumte dabei auf und wurde wieder fest. Bei langsamem Erhitzen beobachtete man kein Schmelzen. Die Substanz zersetzt sich also beim Erhitzen (s. u).

3,90 mg Subst.: 0,701 ccm N_2 (15°, 762 mm).

Gef. N 21,4.

Quantitative Zersetzung mit Wasser: 1,5 g Substanz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung durch einen Kühler in eine Lösung von 2 g p-Nitrophenylhydrazin in wenig verdünnter Salzsäure überdestilliert. Im Destillierkolben fielen 0,60 g Oxamid aus, in der Vorlage 1,509 g Acetaldehyd-p-nitro-phenylhydrazon. Schmelzpunkt des Rohproduktes 124° (statt 128°).

Daraus berechnen sich auf 1 Mol. Oxamid 1,25 Mol. Acetaldehyd.

Digitized by Google

Reinigung des Rohproduktes. 3 g frisch destillierter Acetaldehyd + 30 g Wasser + 1,2 g Dicyan. 46 Stunden bei 17°.

Die Lösung wurde bei 30° im Vakuum auf die Hälfte eingedampft, mit einer kleinen Menge aktiver Kohle geschüttelt, filtriert und im Vakuum weiter auf 3 ccm eingedampft. Der Kolben wurde im Eisschrank über Nacht aufbewahrt. Die ausgefallene Masse wurde auf einem Tonteller getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst, nochmals mit aktiver Kohle geschüttelt und filtriert.

Das Filtrat wurde in ein Reagenzglas gefüllt, in eine Kältemischung von — 5° getaucht und allmählich zum Erstarren gebracht. Die Eismasse ließ sich durch kurzes Erwärmen des Reagenzglases mit der Hand herausschmelzen. Sie wurde auf eine Glassinternutsche gebracht und dort unter fortwährendem Absaugen allmählich aufgetaut. Auf diese Weise wurde die Mutterlauge entfernt, bevor sie Gelegenheit hatte, die ausgeschiedenen Krystalle der Zwischenverbindung wieder zu lösen. Es blieben 0,3 g des gereinigten Produktes auf der Nutsche zurück.

Mikroskopische, vollständig farblose Nadeln. Sie schmolzen bei raschem Erhitzen gegen 150° unter Aufschäumen und erstarrten dann wieder, ebenso wie das Rohprodukt.

Noch auf einem anderen Wege ließ sich die Verbindung krystallin erhalten: 3 g Acetaldehyd + 30 g Wasser + 1,2 g Dicyan wurden 62 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Das Rohprodukt wurde wie oben gewonnen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 0,7 g davon wurden mit 2 ccm Aceton in einer Stöpselflasche mit Glasperlen 30 Minuten lang geschüttelt und abgesaugt. Dadurch wurden Verunreinigungen entfernt, nur wenig Substanz ging verloren. Der Rückstand wurde in 50 ccm frisch destilliertem Aceton gelöst, filtriert, und das Filtrat in einem Erlenmeyerkolben im Laufe einer Woche bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen. Der Rückstand wurde mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Digitized by Google

Die Substanz ergab, nach beiden Methoden gereinigt, annähernd dieselben Analysenwerte.

12,83 mg Subst.: 17,83 mg CO_2, 7,44 mg H_2O. — 15,23 mg Subst.: 21,34 mg CO_2, 7,71 mg H_2O. — 2,06 mg Subst.: 0,353 ccm N_2 (17°, 748 mm). — 4,32 mg Subst.: 0,740 ccm N_2 (19°, 764 mm). — 0,1792 g Subst.: 0,120° Depression in 20,40 g Wasser. — 0,2762 g Subst.: 0,182° Depression in 20,40 g Wasser.

	$C_4H_8O_3N_2$			
Ber.	C 36,44	H 6,10	N 21,21	M 132
Gef.	„ 37,90, 38,22	„ 6,49, 5,66	„ 19,85, 20,13	„ 136, 138.

Quantitative Zersetzung: 0,119 g gereinigte Substanz wurde mit einer Lösung von 1 g p-Nitro-phenylhydrazin in wenig verdünnter Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Der Niederschlag wog 0,219 g. Das Hydrazon ließ sich mit kaltem Alkohol leicht herauswaschen, wobei 0,049 g Oxamid zurückblieben. Das Hydrazon wog also 0,170 g. Nach der Formel berechnen sich 0,079 g Oxamid und 0,161 g Hydrazon.

Beim Erhitzen der Substanz im Vakuum auf 150° sublimiert etwas Oxamid ab und es bleibt ein nicht schmelzender und schwer sublimierender Stoff zurück, der wohl nicht einheitlich ist.

14,64 mg Subst.: 20,74 mg CO_2, 7,47 mg H_2O. — 1,67 mg Subst.: 0,386 ccm N_2 (17°, 748 mm).

Gef. C 38,64 H 5,71 N 26,77.

Beim Kochen des Erhitzungsproduktes mit verdünnter Salzsäure tritt intensiver Geruch nach *Crotonaldehyd* auf. Die Hitzezersetzung scheint also kompliziert zu verlaufen.

Die katalytische Hydrierung der Zwischenverbindung ist bisher nicht gelungen. Vielleicht enthielt sie noch Spuren eines Katalysatorgiftes. Dagegen wird der Stoff, wie zu erwarten, schon bei 0° von Bromwasser angegriffen: 0,05 g Substanz wurde in 5 ccm Wasser gelöst, die Lösung in Eis gekühlt und mit 1 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt. Die colorimetrische Brombestimmung zeigte, daß nach einer Stunde etwa $^3/_4$ des Broms verbraucht war.

Digitized by Google

Ist das 2,3-Diphenyl-indon in optisch-aktive Antipoden spaltbar?

von *Jakob Meisenheimer* und *Walter Theilacker.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 22. Januar 1929.)

Vor einer Reihe von Monaten hat W. Schlenk[1]) eine umfangreiche Experimentaluntersuchung veröffentlicht, die ihn zu neuartigen Erkenntnissen auf dem Gebiete der Stereochemie des Kohlenstoffs führte und ihn im besonderen zu der Schlußfolgerung veranlaßte, daß in aromatischen Ringsystemen, die mehrere Ringe enthalten, wie Anthracen, Inden, Fluoren, die verschiedenen Ringe *nicht in einer Ebene liegen, sondern gegeneinander geneigt* sind. Da diese Konsequenz für jeden, der auf stereochemischem Gebiet arbeitet, von fundamentaler Bedeutung ist, schien es uns wichtig, daß die Schlenkschen Beobachtungen von anderer Seite eine Bestätigung erführen. Wir haben uns daher entschlossen, einen Teil der Versuche von Schlenk zu wiederholen und zwar haben wir den Teil ausgewählt, den Schlenk selbst als das „experimentum crucis" der von ihm aufgeworfenen Frage[2]) bezeichnet hat und für den uns andererseits eine besonders reichhaltige experimentelle Erfahrung zu Gebote stand, d. h. die *Spaltung des 2,3-Diphenylindons* in optisch-aktive Isomere. Eine Wiederholung gerade dieses Teils der Untersuchung war auch noch deshalb wünschenswert, weil die von Schlenk gefundene Drehung des Diphenyl-indon-phenylhydrazons ($\alpha = -0{,}05^0$)[3]) sehr gering ist und dem möglichen Ablesefehler schon bedenklich nahe liegt. *Unsere Versuche haben keine Bestätigung der Schlenkschen Resultate ergeben.*

Den Angaben Schlenks folgend versuchten wir, die

[1]) A. **463**, 1 (1928). [2]) S. 127.

[3]) $[\alpha] = -1{,}85^0$ und nicht $-18{,}5^0$, wie versehentlich im theoretischen Teil (S. 128) angegeben ist.

Digitized by Google

Spaltung des Diphenyl-indons mit Hilfe des *d-Bornylimids* durchzuführen. Das *Diphenyl-indon*, das wir verwendeten, war ein durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin und Eisessig mit größter Sorgfalt gereinigtes Präparat vom Schmelzp. 151—152°. Das *d-Bornylamin* bezogen wir zunächst von Kahlbaum; der Drehung ($[\alpha]_D$ in abs. Alkohol $= -20{,}4°$) zufolge bestand dieses Präparat indessen zum weitaus größten Teil aus *Neo-bornylamin*. Da wir damit sehr schlechte Erfahrungen machten, gingen wir dazu über, das d-Bornylamin selbst darzustellen. Wir gewannen durch Reduktion von Campheroxim[1]) zunächst ein Gemisch von Bornylamin und Neo-bornylamin und reinigten das Bornylamin über das Kondensationsprodukt mit Oxymethylencampher.[2]) Das durch Spaltung des letzteren gewonnene d-Bornylamin-hydrobromid hatte den von M. O. Forster[3]) angegebenen Schmelzpunkt und das d-Bornylamin selbst besaß in absolutem Alkohol eine Drehung $[\alpha]_D$ von $+ 43{,}5°$, während Forster für reinstes d-Bornylamin $[\alpha]_D = + 45{,}5°$ fand. Unser Präparat war also nahezu völlig rein.

Das von Schlenk verwendete d-Bornylamin bestand seiner Drehung zufolge ($[\alpha]$ in Chloroform $= + 6{,}59°$)[4]) nur etwa zur Hälfte aus d-Bornylamin, wobei vorausgesetzt ist, daß die andere Hälfte Neo-bornylamin war; allerdings stimmt mit dieser Annahme der von Schlenk angegebene, sehr niedrige Schmelzpunkt (146°) nicht überein, da die in der Literatur beschriebenen Gemische von Bornylamin und Neo-bornylamin alle zwischen 159° (Schmelzpunkt des reinen Bornylamins) und 184° (Schmelzpunkt des reinen Neo-bornylamins) schmelzen.

Infolge Verwendung reinen d-Bornylamins erzielten wir bei genau dem gleichen Ansatz, wie ihn Schlenk angibt, und bei derselben Arbeitsweise ganz wesentlich bessere Ausbeuten an *Diphenyl-indon-d-bornylimid*, nämlich 8,4 g aus 8 g Indon, während Schlenk nur 1 g, allerdings bereits umkrystallisiertes Material erhielt. Aber unser Rohprodukt

---

[1]) M. O. Forster, Journ. Chem. Soc. London, **73**, 390, (1898).

[2]) W. I. Pope und I. Read, Journ. chem. Soc. London, **103**, 455 (1913).

[3]) Journ. chem. Soc. London, **77**, 1153 (1900).

[4]) d-Bornylamin dreht in Chloroform noch etwas stärker als in Alkohol.

Digitized by Google

war nahezu rein, es schmolz bei 123—124° (Schlenk gibt für das reine Imid 123° an) und der Schmelzpunkt ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren nur auf 126° steigern. Abgesehen von der kleinen Schmelzpunktsdifferenz entsprach unser Präparat durchaus dem Schlenkschen, d. h. Farbe, Krystallisationsfähigkeit, Krystallform, Schwefelsäurereaktion und Zusammensetzung waren identisch. Nur bei einer, allerdings wichtigen Eigenschaft stellten wir eine Abweichung fest, unser Präparat *drehte viel stärker*: 0,2456 g Substanz, in Chloroform zu 10 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr bei Natriumlicht + 11,38°, also $[\alpha]_D^{15} = + 232°$, während Schlenk $[\alpha]$[1]) zu + 124° angibt. Worauf dieser große Unterschied in der Drehung beruht, vermögen wir nicht zu erklären, jedenfalls scheint uns, trotz dieser Differenz, bei der guten Übereinstimmung aller übrigen Eigenschaften ein Zweifel an der Identität beider Verbindungen nicht am Platze zu sein.

Die Zusammensetzung unseres Bornylimids haben wir durch eine quantitative Spaltung sichergestellt: 1,000 g Imid gab 0,677 g (ber. 0,676 g) Diphenyl-indon und 0,447 g (ber. 0,454 g) Bornylamin-hydrochlorid. — Das Bornylimid zeigte eine leichte Mutarotation. Obige Chloroformlösung drehte frisch bereitet + 11,94°; dieser Wert ging in wenigen Stunden auf den oben angegebenen zurück.

Wie bereits hervorgehoben, war dem Schmelzpunkt zufolge schon unser Rohprodukt nahezu rein; dasselbe ergab sich aus der Bestimmung des Drehungsvermögens. Selbstverständlich haben wir das Bornylimid so lange umkrystallisiert, bis weder Schmelzpunkt noch die Drehung mehr die geringste Änderung zeigten. Berechnet man aus dem Drehungsvermögen des Rohprodukts den Gehalt an Reinimid, so ergibt sich ein Gehalt von 96%. Den 8,4 g Rohimid entsprechen also 8,1 g Reinimid. Aus 8 g Indon berechnet sich aber eine theoretische Gesamtausbeute von 11,8 g, d. h. wir haben eine Ausbeute von 69% erzielt, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein Teil des entstandenen Imids natürlich auch in der Mutterlauge verblieb und sich der Isolierung entzog. Man kann also bestimmt sagen, daß

[1]) Ohne Angabe einer Wellenlänge.

Digitized by Google

gewiß etwa 75% der theoretischen Ausbeute an Imid gebildet worden sind. Die Ausbeuteberechnung bezieht sich aber auf die *Summen der d-Bornylimide des d- und l-Indons*; an d- oder l-Indon-d-bornylimid kann nur halb soviel entstehen. Die von uns erhaltene hohe Ausbeute an ganz bestimmt einheitlichem Bornylimid spricht also schon dafür, daß eine Spaltung des zugrunde liegenden Indons nicht eingetreten sein kann, man müßte denn zur Erklärung recht wenig wahrscheinliche Hypothesen zu Hilfe nehmen.

Die Rückwärtsspaltung des Bornylimids nach der Vorschrift von Schlenk verlief bei uns nie recht glatt, es blieb immer ein Teil des Imids unverändert und mußte durch Umkrystallisieren abgetrennt werden. Vollständig verlief die Verseifung, wenn das Indon in wenig Aceton gelöst, dann die Lösung in dünnem Strahl in verdünnte Salzsäure eingegossen und nun geschüttelt wurde. Am raschesten führt folgende Vorschrift zum Ziel: 1 g Imid wird mit 10 ccm abs. Alkohol und 10 ccm 7,5-proc. alkoholischer Salzsäure übergossen. Das Imid geht beim Verreiben mit blauroter Farbe in Lösung, das Blaurot schlägt in wenigen Minuten in ein dunkles Blutrot um. Gießt man nach 15 Minuten 5 ccm Wasser hinzu, so beginnt alsbald das Indon auszukrystallisieren. Ausbeute nahezu quantitativ.

Wir stellten fest, daß das Indon sich in Benzollösung (diese Lösung ist nicht rot, sondern nur gelborange) recht gut im Natriumlicht auf seine Drehung untersuchen läßt. Nach allen drei Spaltungsverfahren ergaben sich *Präparate, die keine Drehung besaßen.* Das nach Schlenk gewonnene wurde vor der Untersuchung den Angaben Schlenks entsprechend umkrystallisiert. 0,2030 g in 10 ccm thiophenfreiem Benzol gaben absolut keine Drehung. Nach den beiden anderen Verfahren waren bereits die Rohprodukte genügend rein, um eine Drehungsbestimmung zu ermöglichen: 0,2055 g in 10 ccm thiophenfreiem Benzol, 2-dm-Rohr: $[\alpha]_D = +0{,}05^0$, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin: $0{,}00^0$. Die aus dem Imid regenerierten Präparate unterschieden sich weder im Schmelzpunkt, noch im Aussehen, noch in der Löslichkeit in merklicher Weise von dem gewöhnlichen inaktiven Diphenyl-indon.

Trotz dieser negativen Befunde beim Diphenyl-indon selbst haben wir alle drei Präparate auch noch in die *Phenylhydrazone* verwandelt. Auch deren Drehung war stets

Digitized by Google

0°; niemals haben wir auch nur die geringste Drehung nach der negativen Seite hin, wie sie von Schlenk beobachtet wurde (−0,05°), gefunden. Es sei betont, daß unsere Ablesefehler bestimmt nicht 0,02° erreichten.

Wir glauben uns mithin zu dem Schluß berechtigt, daß die von Schlenk gefundene, geringe Drehung des Diphenylindon-phenylhydrazons auf einer Verunreinigung beruhte und daß somit *kein Grund besteht, für das Diphenylindon eine von den Voraussagen der klassischen Stereochemie abweichende Lagerung der Ringe des Indensystems anzunehmen.*

Über komplexe Metallcyanide. II;

von *Hans Reihlen* und *U. v. Kummer.*

[Aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe und der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 23. Januar 1929.)

Reihlen und Zimmermann[1]) haben vor einiger Zeit gezeigt, daß die Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs und ähnlicher komplexer Cyanosäuren mit Schwermetallen nicht, wie bisher angenommen wurde, *Salze* dieser Säuren sind, sondern komplizierte mehrkernige Verbindungen darstellen.

So konnten die Genannten zeigen, daß dem löslichen Berliner- und Turnbullsblau nicht die Formeln I und II, sondern Formel III zukommt.

$$\text{I } [\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{Cy}_6]\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{K}, \quad \text{II } [\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{Cy}_6]\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{K}, \quad \text{III } [\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{Cy}_6\overset{\text{II}}{\text{Fe}}]\text{K}.$$

Das Ferrocyankupfer ist entsprechend nicht als IV, sondern als V zu formulieren.

$$\text{IV } [\text{FeCy}_6]\text{Cu}_2, \qquad \text{V } [\text{FeCy}_6\text{Cu}]\text{Cu},$$
$$\text{VI } [\text{FeCy}_6][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2, \qquad \text{VII } [\text{FeCy}_6\text{Cu}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4].$$

---

[1]) A. **451**, 75 (1926).

Digitized by Google

Die Beweisführung gründete sich dabei im wesentlichen auf das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak. Die Verbindung IV mußte mit Ammoniak in VI übergehen, während tatsächlich VII entsteht, was nur unter Zugrundelegung der Formel V für das Ferrocyankupfer verständlich ist.

Indessen liegen diese Verhältnisse nicht überall so einfach wie bei dieser Kupferverbindung, und wir haben uns deshalb bemüht, den Grundgedanken, daß es sich hier um mehrkernige Verbindungen handelt, noch auf anderen Wegen zu beweisen.

Es lag nahe, die Richtigkeit unserer Formulierung dadurch zu prüfen, daß man in diesen Verbindungen das Kupfer durch Nickel ersetzte, es durfte dann ceteris paribus in verdünnt ammoniakalischer Lösung durch Dimethylglyoxim nur die Hälfte des Nickels gefällt werden, vorausgesetzt, daß der Komplex „fest" genug war. Leider trifft diese Voraussetzung für Ferrocyan- und Kobalticyan-nickel nicht zu; aus diesen Verbindungen wurde durch Dimethylglyoxim das gesamte Nickel gefällt.

Ferricyan-nickel läßt sich in dieser Weise überhaupt nicht untersuchen, weil das Nickel-dimethylglyoxim durch den Ferricyankomplex sofort zu der tiefroten Lösung oxydiert wurde, die nach Feigl[1]) vierwertiges Nickel enthält. Wir hatten deshalb die Hoffnung aufgegeben, die klassische Methode des Nachweises einer komplexen Bindung — Nichtfällbarkeit durch ein typisches Fällungsmittel — auf unser Problem anwenden zu können.

W. Biltz und Bodensiek[2]) ist dies jedoch gelungen. Sie fanden, daß das Nickel-aurocyanid, das zufolge seiner Entstehung aus $K[Au(Cy)_2]$ und $Ni(NO_3)_2$ nach der bisherigen Auffassung das Nickelsalz der Gold(I)-cyanwasserstoffsäure (VIII) sein müßte,

VIII $Ni[AuCy_2]_2$, IX $[Ni(CyAuCy)_4 \cdots Ni]$,

in verdünnt ammoniakalischer Lösung nur mit der Hälfte seines Nickelgehalts Nickel-dimethylglyoxim bildet. Das

[1]) B. 57, 758 (1924). [2]) Z. a. Ch. 170, 176 (1928).

Digitized by Google

Molekül ist also mindestens zu verdoppeln und höchstens[1]) die Hälfte der Nickelatome kann ionogen gebunden sein. Die einfachste Formulierung erscheint uns IX mit koordinativ vierwertigem Nickel und koordinativ zweiwertigem Gold.

Eine weitere wichtige Stütze für diese Auffassung von der Natur dieser Verbindungen als mehrkernige Komplexe sehen wir in folgender, für alle komplexen Cyanide gemeinsamen Tatsache:

Es verbindet sich niemals 1 Mol einer komplexen Cyanosäure, etwa Ferrocyanwasserstoff, mit weniger als einem Grammatom eines Schwermetalls, z. B. Cadmium, während man stöchiometrisch annehmen sollte, daß auch Verbindungen mit nur einem Grammäquivalent Schwermetall darstellbar sein müßten.

Man kann z. B. alle Zwischenstufen, z. B. $(FeCy_6)_2Cd_3K_2$, zwischen X und XI

X $[\overset{II}{Fe}\ Cy_6]\ Cd_2$ und XI $[\overset{II}{Fe}\ Cy_6]\ CdK_2$

als Bodenkörper erhalten, niemals aber eine Verbindung vom Typus XII:

XII $K_3[\overset{II}{Fe}\ Cy_6] - Cd - [\overset{II}{Fe}\ Cy_6]\ K_3$

oder etwa ein Berliner Blau darstellen, das alkalireicher und dementsprechend ärmer an $\overset{III}{Fe}$ wäre als XIII.

XIII $[\overset{II}{Fe}\ Cy_6]\ \overset{III}{Fe}\ K + 2H_2O$.

Natürlich könnte man diese Erscheinung damit erklären, daß die Verbindungen vom Typus XII sehr leicht löslich seien. Dies ist aber an sich nicht wahrscheinlich, weil die alkalifreien Schwermetallverbindungen dieser komplexen Säuren merkwürdigerweise meist leichter löslich sind als die gemischten Alkali-Schwermetallverbindungen (sonst würden die letzteren nicht die normalen Bodenkörper bei Umsetzungen zwischen Schwermetallsalzlösungen und Alkalisalzen der komplexen Cyanosäuren sein). Außer-

[1]) Die Notwendigkeit, die Aussage über das Verhältnis von ionogen zu nichtionogen gebundenen Nickelatomen durch ein „höchstens" einzuschränken, haben wir in A. 451, 81 (1926) eingehend begründet.

Digitized by Google

dem ist das vorliegende Material so außerordentlich groß, daß sicherlich irgendwo eine Ausnahme von dieser Regel beobachtet worden wäre, wenn es sich lediglich um eine Löslichkeitsfrage handelte.

Wir haben nun spezielle Versuche in dieser Richtung mit Fe (III)- und Co (III)-cyanwasserstoffsäure angestellt, indem wir als Schwermetall Blei und statt des Alkalimetalls Thallium wählten. Diese beiden Elemente stehen sich in Bezug auf Löslichkeit ihrer Salze merkwürdig nahe, so daß die Wahrscheinlichkeit, bleiarme Verbindungen zu erhalten, besonders groß war. Doch erhielten wir auch hier nur die Verbindungen XIV und XV:

XIV $[\overset{III}{Fe}\ Cy_6Pb_6(H_2O)_2]Tl;\ Cs$, XV $[\overset{III}{Co}\ Cy_6Pb(H_2O)_3]Tl;\ Cs$.

Mit Cäsium- statt Thalliumnitrat erhielten wir die ebenfalls mit 2 Mol Wasser krystallisierenden entsprechenden Cäsiumverbindungen.

Bei der Komplexbildung ist eben die *Zahl* der in Reaktion tretenden *Atome* bzw. Moleküle das Entscheidende im Gegensatz zu den reinen Ionenreaktionen, bei denen es ausschließlich auf die Gleichheit der Zahl der *Äquivalente* ankommt.

Die Blei–Thallium- und Blei–Alkaliverbindungen der Eisen (III)- und Kobalt (III)-cyanwasserstoffsäure sind besonders interessant durch ihre relativ große Löslichkeit, die es ermöglicht, Leitfähigkeitsmessungen in verhältnismäßig konz. Lösung (weniger als 100 Liter Lösung pro Mol) bei Zimmertemperatur anzustellen.

Die Kurven zeigen, daß das molare Leitvermögen dieser Verbindungen für v = 100 Liter nur etwa 60 Proc. dessen vom Ferricyankalium beträgt und mit zunehmender Verdünnung anomal stark ansteigt (vgl. Tabelle am Schluß der Arbeit).

Dies beweist unmittelbar, daß nur das Alkali bzw. Thallium als Ion vorliegt, der Komplex also in konz. Lösung in $[Fe\ Cy_6\ Pb]'$ und Tl^+-Ionen zerfällt.

Erst bei größerer Verdünnung zerfällt das komplexe Ion weiter in $[Fe\ Cy_6]'''$ und Pb^{++}-Ionen.

Digitized by Google

Während die bisher besprochenen Verbindungen sich von ihren zahlreichen Analogen nur durch besonders günstige Löslichkeitseigenschaften auszeichnen, sind die eigentümlichen Verbindungen, die bei der Einwirkung von Eisen (III-) bzw. Cobalt (III)-Cyankalium auf Bleinitrat entstehen, von grundsätzlicher Bedeutung für die Chemie der komplexen Cyanide.

Es war schon lange bekannt, daß das Blei als einziges zweiwertiges Schwermetall mit Ferri- und Kobalti-cyankalium keine Fällung ergibt und Schuler[1]) hat Ende der siebziger Jahre beobachtet, daß man beim Einengen einer Lösung von Bleinitrat und Ferri- bzw. Kobalti-cyankalium gar nicht, wie man erwarten sollte, Blei–Ferri- bzw. Kobalti-cyanid, sondern nitrathaltige Verbindungen erhält, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und vorzüglich krystallisieren. Sie haben die Zusammensetzung:

$$Fe\ Cy_6\ Pb_2\ NO_3 + 5 \text{ oder } 6\,H_2O \text{ und}$$
$$Co\ Cy_6\ Pb_2\ NO_3 + 5 \text{ „ } 6\,H_2O.$$

Schuler gibt an, das beide Verbindungen mit 6 Mol Krystallwasser krystallisieren.

E. Müller und Diefenthäler[2]) haben die Eisenverbindung offenbar ohne Kenntnis der schwer auffindbaren Schulerschen Arbeit erneut dargestellt und ihre Zusammensetzung mit $5\,H_2O$ angegeben.

Wir fanden für die Kobaltverbindung 5, für die Eisenverbindung aber — wir haben sie deshalb mehrmals dargestellt und analysiert — $5^1/_2$ Mol Wasser.

Da ein mehr oder weniger von $^1/_2$ Mol Wasser den Bleiwert sehr erheblich beeinflußt und die Analyse einfach ist, glaube ich nicht, daß die Diskrepanz auf analytische Fehler zurückzuführen ist. Offenbar können die Verbindungen sowohl mit 5 wie mit 6 Mol Wasser krystallisieren, und beide Hydrate sind bei Zimmertemperatur verhältnismäßig stabil. Beide Verbindungen verhalten sich, abgesehen von der Farbe, so weitgehend analog, daß alles, was im folgenden von der Eisenverbindung gesagt wird, auch für die Kobaltverbindung gilt.

Aus Gründen, die wir weiter unten kennen lernen werden, ist im hohen Maße wahrscheinlich, daß beide Blei-

[1]) Wiener Akad. d. Wiss. 77, 2, 599 (1878).
[2]) B. 43, 2321 (1910).

Digitized by Google

atome komplex gebunden sind, so daß nur zwischen den beiden Formeln XVI und XVII zu entscheiden ist.

XVI $[PbCy_3FeCy_3Pb]NO_3$, XVII $[PbCy_3FeCy_3PbNO_3]$.

Unter der Voraussetzung, daß die Verbindung in wäßriger Lösung lediglich entsprechend einer dieser Formeln elektrolytisch dissoziiert und nicht wie ein „Doppelsalz" in ihre Komponenten zerfällt, mußte schon das Leitvermögen und die Ionenüberführung eine Entscheidung bringen können, da XVI ein Salz und XVII aber ein Nichtelektrolyt ist. Aber diese Voraussetzung ist nicht erfüllt, wie schon die Farbe der Lösung zeigt. Die Eisenverbindung ist im festen Zustand, je nach der Korngröße, schwarz, tief ponceaurot oder braun gefärbt, die wäßrige Lösung dagegen ist gelb mit einem Stich ins Grüne, genau wie eine gleich konz. Lösung von Ferricyankalium.

Es sei hier daran erinnert, daß das feste, fein gepulverte Ferricyankalium, das sogenannte rote Blutlaugensalz, dem Kaliumbichromat überaus ähnlich sieht, während seine frisch bereitete gesättigte Lösung etwa die Farbe des Kaliumchromats hat und sich von der des gelben Blutlaugensalzes nur wenig unterscheidet.

E. Müller und Diefenthäler haben a. a. O. zur Erklärung dieses Farbwechsels der Bleiverbindung eine Theorie vorgeschlagen, die wir, als durch die neueren Valenzvorstellungen überholt, hier nicht wiedergeben. Die Beobachtung, daß tief gefärbte Salze schwach oder nicht gefärbte Lösungen ergeben können, aus denen sie sich wieder als tief gefärbte Krystalle abscheiden, ist nicht neu. Altbekannte Beispiele dafür sind das Chinoliniumjodid und das Bleijodid, die fest gelb, gelöst farblos sind; weniger bekannt, aber noch viel auffälliger ist dies bei der oft untersuchten höchst komplizierten (Platin (II)-platin (IV)-Verbindung[1]) XVIII:

XVIII $K_6[Pt_3Cy_{12}Cl] + 11H_2O = \frac{1}{2}\left(5K_2[\overset{II}{Pt}\,Cy_4] + K_2[\overset{IV}{Pt}\,Cy_4Cl_2] + 22H_2O\right)$,

[1]) Hadow, Soc. 13, 110 (1861); B. 1860, 225. — Wilm, B. 22, 1546 (1889). — A. Werner, Z. a. Ch. 12, 46 (1896).

Digitized by Google

die in prächtigen kupferroten Nadeln aus ihrer nahezu farblosen wäßrigen Lösung umkrystallisiert werden kann.

Die Erklärung derartigen Farbwechsels beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand wurde zuerst von J. Meisenheimer[1]) und etwas später in sehr ähnlichem Sinne von K. Fajans[2]) gegeben.

Im festen Zustand besteht danach das Chinolium- bzw. Bleijodid nicht aus voneinander unabhängigen Chinolinium- und Jodionen, vielmehr sind deren Elektronenbahnen wie in homöopolaren Verbindungen verzerrt und die Stoffe deshalb farbig.

In Lösung werden Anion und Kation getrennt und dadurch erhalten die Elektronen die Möglichkeit, sich in unverzerrten Bahnen zu bewegen; die Lösung ist deshalb farblos.

Ganz analog nehmen wir hier an, daß im festen tief gefärbten Salz keine freien Ferricyan- und Bleiionen vorhanden sind, sondern daß Fe, Pb und Cy wohl auch NO_3 und H_2O homöopolar gebunden sind, während in Lösung in der Hauptsache freie Ferricyan- und Bleiionen vorliegen.

Der Zerfall der Platinverbindung in farblose Komponenten ist nach XVIII ohne weiteres verständlich.

Die Formulierung unserer Bleinitratverbindung als Nichtelektrolyt (XVII) ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher als die als Salz gemäß XVI. Erstens sind Cyanoverbindungen mit kationisch gebundenen Cyanresten noch nie beobachtet worden, während die Verbindungen vom Typus des unlöslichen Berliner Blaus von Reihlen und Zimmermann als Nichtelektrolyte erkannt wurden.

Zweitens hat Kubli in seiner Dissertation[3]), die uns W. D. Treadwell in freundlicher Weise zugestellt hat, ein wasserfrei krystallisierendes Cäsiumsalz beschrieben, für das er die Formel XIXa vorschlägt:

$$\text{XIXa} \quad \left[\begin{pmatrix}\text{Pb ac}\\ \text{Pb ac}\end{pmatrix}\cdot \quad \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cy}_6\right]\text{Cs}.$$

---

[1]) Ph. Ch. **97**, 304 (1921). [2]) Naturw. **11**, 165 (1923).
[3]) Kubli, Dissertation. Zürich 1925.

Digitized by Google

Da diese Bleiacetatverbindung sogar in Farbe und Farbwechsel beim Lösen in Wasser ganz unserer fraglichen Bleinitratoverbindung entspricht, steht sie zweifellos in engem genetischem Zusammenhang mit ihr.

Verteilen wir die Bausteine des Anions symmetrisch, so erhalten wir als Strukturformel XIXb, ein Bild, das vollkommen analog dem ist, das R. F. Weinland und A. Werner als Stammform aller basischen monocarbonsauren Eisen (III)- und Chrom (III)-Salze erkannt haben (XX).

XIXb $\left[\begin{array}{ccccccccc} & & (4) & & (6) & & (4) & & \\ CH_3COO & Pb & Cy & Fe & Cy & Pb & CH_3COO \\ & & Cy & & Cy & & \end{array}\right]Cs,$

XX $\left[\begin{array}{ccccccc} & (4) & ac & (6) & ac & (4) & \\ HOFe & ac & Fe & ac & Fe & OH \\ & ac & & ac & & \end{array}\right]Cl.$

Schon vor längerer Zeit konnte der eine von uns[1]) zeigen, daß diese Formel auch sterisch in hohem Maße befriedigend ist und die Kombination eines Oktaeders mit 2 Tetraedern von gleicher Kantenlänge, also ein Rhomboeder darstellt. Das zentrale Eisen (III)-Atom ist dabei koordinativ sechswertig, die beiden äußeren Metallatome sind dagegen koordinativ vierwertig.

Diese beiden koordinativ vierwertigen Atome können durch Anlagerung von je 2 Molekülen Wasser oder, wie in einer soeben erschienenen Arbeit[2]) über Thoriumformiate gezeigt wurde, durch Anlagerung von Alkalisalzen oder richtiger deren Anionen ebenfalls koordinativ sechswertig werden.

Zählen wir nun in unserer Nitratoverbindung die fünf Wassermoleküle zum Komplex, so erhalten wir als Formel XXI:

XXI $\left[\begin{array}{ccccccc} H_2O & (6) & Cy & (6) & Cy & (6) & OH_2 \\ H_2O & Pb & Cy & Fe & Cy & Pb & NO_3 \\ H_2O & & Cy & & Cy & & OH_2 \end{array}\right],$

XXII $\left[\begin{array}{ccccccc} H_2O & (6) & ac & (6) & ac & (6) & OH \\ HO & Cr & ac & Cr & ac & Cr & SCN \\ H_2O & & ac & & ac & & OH_2 \end{array}\right],$

[1]) Reihlen, Z. a. Ch. 114, 65 (1920).
[2]) Reihlen u. Debus, Z. a. Ch. 178, 157 (1929).

Digitized by Google

die vollkommen der sehr gründlich untersuchten [1]) Chrom (III)-Essigsäure-Rhodanverbindung (XXII) entspricht, nur daß 2 Wassermoleküle der Bleiverbindung in der Chromverbindung durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, weil das Blei zweiwertig, das Chrom hier aber dreiwertig ist.

Die 5 Wassermoleküle, die sowohl die Eisen- wie die Kobaltverbindung aufweist, passen sich also vorzüglich in unsere Nichtelektrolytformel ein, und wir sehen darin den dritten Grund, sie der Nitratformel vorzuziehen.

Wir haben uns eifrig, aber vergeblich bemüht, eine der Cäsium-Acetatoverbindung (XIXb) entsprechende Kalium-Nitratoverbindung XXIV herzustellen, weil damit für den Ausgangskörper die Formel XVII, also die nichtionogene Bindung von Blei und Nitratrest direkt bewiesen wäre.

Dennoch brachte diese Untersuchung interessante Aufschlüsse.

Wir stellten zunächst fest, daß die Blei–Kaliumverbindung XXIII:

XXIII $K[PbFe(III)Cy_6(H_2O)_2] + H_2O$,

die schon Schuler a. a. O. aus der Nitratoverbindung sowohl durch Umsatz mit Eisen (III)-cyankalium, als auch durch Umsatz mit einem Mol Kaliumsulfat erhalten hatte, nicht entsteht, wenn man das Kaliumsulfat durch die äquivalente Menge oder auch einen großen Überschuß von Kaliumnitrat zu ersetzen sucht.

Sobald in der Lösung mehr als ein Blei auf ein Eisen enthalten ist, krystallisiert stets die bleireichere Nitratverbindung aus. Sie ist bei 0° molar, 3,4mal schwerer löslich als die Blei–Kaliumverbindung.

Thallium- und Cäsiumnitrat verhalten sich insofern anders als Kaliumnitrat, als sie zur Bildung der entsprechenden Blei–Cäsium- bzw. Blei–Thalliumverbindung führen, auch wenn Blei in beträchtlichem Überschuß vorhanden ist, weil sie erheblich schwerer löslich sind als die Blei–Kaliumverbindung.

[1]) Weinland u. Büttner, Z. a. Ch. 75, 293 (1912); Reihlen, Z. a. Ch. 114, 73 (1920).

Digitized by Google

Die verschiedene Wirkung von Kaliumsulfat und Kaliumnitrat beruht zweifellos darauf, daß durch die Ausfällung des Bleisulfats das Gleichgewicht in der Gleichung (1)

(1) $FeCy_6Pb_2NO_3 + K_2SO_4 \rightleftharpoons FeCy_6PbK + KNO_3 + PbSO_4$

weitgehend nach rechts verschoben wird.

Bei dem Versuch, die hypothetische Verbindung XXIV

XXIV $K[(NO_3)_2Pb_2FeCy_6]$

nach dem allgemeinen Verfahren der Darstellung von Doppelsalzen von Dimroth und Bamberger[1]) zu erhalten, ergab sich folgendes:

Trägt man bei 0° in eine gesättigte Kaliumnitratlösung $NO_3Pb_2FeCy_6$ ein, so erweist sich die Lösung nach dem Eintragen als ungesättigt an Kaliumnitrat. Trägt man nun Kaliumnitrat bis zur Sättigung ein, so ist diese Lösung wieder ungesättigt in bezug auf $NO_3Pb_2FeCy_6$.

Trägt man von beiden Verbindungen bei Zimmertemperatur so viel ein, daß beide als Bodenkörper vorhanden sind, kühlt auf 0° ab und rührt in das auf 20° erwärmte Filtrat soviel eines molekularen Gemisches von Kaliumnitrat und Bleiverbindung ein, als sich löst, so krystallisiert beim Abkühlen das Gemisch unverändert als solches wieder aus. Die bei 0° an beiden Stoffen gesättigte Mutterlauge enthält dann auf 100 g Wasser 18,5 g $Pb_2FeCy_6NO_3 + 5^1/_2 H_2O$ und 20,7 g KNO_3, während je für sich allein 100 g Wasser bei 0° nur 5,23 g der Bleiverbindung und 13,3 g Kaliumnitrat lösen.

Auch Natriumnitrat wirkt sehr stark löslichkeitserhöhend, jedoch tritt bei sehr großer Natriumnitrat-Konzentration auch etwas Bleinitrat als Bodenkörper auf.

Die gegenseitige Löslichkeitserhöhung kann auf zwei prinzipiell verschiedene Weisen erklärt werden. Einmal ist es möglich, daß sich Kaliumnitrat an die Nitratoverbindung angelagert und zu sehr leicht löslichen Salzen vom Typus XXIV oder zu kaliumnitratreicheren Produkten bis zu XXV

XXV $K_5[(NO_3)_6Pb_2FeCy_6]$

geführt hat.

Die Anlagerung von mehr als 5 Nitratresten ist kaum anzunehmen, weil sonst die Koordinationszahl des dreikernigen Komplexes 12 überschreiten würde.[2])

---

[1]) A. 438, 74 (1924).

[2]) Zahlreiche Beispiele dieser Art sind in der schon erwähnten Arbeit über Thoriumformiate besprochen, so daß hier auf eine eingehende Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten verzichtet werden kann.

Digitized by Google

Andererseits ist es möglich, daß der Körper in der Hauptsache nach der Gleichung (2):

(2) $Pb_2FeCy_6NO_3 + nKNO_3 = K_3[FeCy_6] + 2PbNO_3 + (n-3)\,KNO_3$

zersetzt wurde, wofür schon die von einer gleich starken K_3FeCy_6-Lösung nicht mit Sicherheit unterscheidbaren Farbe der Lösung spricht.

Eine einfache Rechnung ergibt, daß, selbst wenn das Gleichgewicht in Gleichung (2) ganz auf der rechten Seite liegen würde, die Lösung an keiner der drei Komponenten übersättigt wäre.

In einer später folgenden Abhandlung werden wir zeigen, daß das Blei-nitrato-ferricyanid keinen Sonderfall darstellt und nicht nur für das Blei allein charakteristisch ist. Vielmehr treten Verbindungen, die aus einem Hexacyanosäurerest, zwei Schwermetallatomen und der zur Wahrung der Elektroneutralität notwendigen Anzahl von Säureresten oder Hydroxylgruppen bestehen, anscheinend stets auf, wenn ein komplexes Cyanid mit einem Schwermetall keine Fällung, wohl aber eine tief gefärbte Lösung gibt, wie z. B. Eisen (III)-Salze mit Eisen (III)-cyankalium. Leider ist es uns gerade in diesem Fall nicht gelungen, den Träger der tiefroten Farbe zu isolieren, aber wir konnten wenigstens beweisen, daß es nicht das Ferri-ferricyanid XXVI oder XXVII ist, denn die Verbindung XXVI scheidet sich

XXVI $[\overset{III}{Fe_4}Cy_6(H_2O)_2]$, XXVII $[\overset{III}{FeCy_6}]\overset{III}{Fe} + 2H_2O$

in gelbbraunen, sehr schwer löslichen Krystallen ab, wenn man die rote Lösung konzentriert oder sich einige Zeit selbst überläßt.

Wir erwähnen diese, streng genommen nicht hierher gehörige Tatsache, weil Davidson und Velo[1]) gegen unsere Theorie vom Aufbau der komplexen Cyanide folgenden Einwand erhoben haben: Sie sagen, die rote Lösung, die bei der Einwirkung äquivalenter Mengen Eisen (III)-Salz auf Eisen (III)-cyankalium entsteht, kann nur Alkalisalz und Ferri-ferricyanid enthalten. Für dieses kommen nur die Formeln XXVI und XXVII in Betracht.

Ersteres ist ein Nichtelektrolyt, letzteres ein Salz. Da aber das Leitvermögen der roten Lösung nicht viel kleiner

[1]) J. of Phys. Chem. **32**, 1191 (1928).

Digitized by Google

ist als die Summe der Leitvermögen der beiden Ausgangslösungen, muß das Ferri-ferricyanid das echte Salz XXVII sein.

Dazu ist folgendes zu sagen: Wenn die Lösung nicht blutrot, sondern gelb wäre, also die Farbe der Ferri- und Ferricyanionen hätte, so wäre, obwohl die Lösung bestimmt nicht das von uns entdeckte unlösliche Ferri-ferricyanid XXVI enthalten kann, doch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sie das hypothetische, isomere lösliche Ferri-ferricyanid XXVII enthält und der Gedankengang der Genannten bis hierher nicht von vornherein abzulehnen. Der weitere Schluß jedoch: „Da das leicht lösliche Ferri-ferricyanid ein echtes Salz ist, muß auch das unlösliche Ferri-ferrocyanid, das Berliner Blau, ein echtes Salz sein", wäre auch dann noch keineswegs überzeugend.

Auch die Schlüsse, die die Genannten aus ihren magnetischen Messungen ziehen, gehen m. E. viel zu weit. Für mehrkernige Verbindungen sind selbst die einfachsten Fragen, z. B. die, ob sich ein Gemisch wie XXVIII magnetisch

XXVIII $2\,[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3 + [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3$

gleich oder anders verhält wie der einheitliche Komplex XXIX

XXIX $[Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3$

noch strittig.[1])

Da diese und ähnliche Fragen zurzeit von hervorragenden Fachleuten experimentell bearbeitet werden, möchte ich vorläufig nicht näher auf das Problem eingehen.

Versuche.

Analytisches: Die komplexen Cyanide wurden in einem schwer schmelzbaren, schräg gestellten Reagensglas durch halbstündiges Kochen mit 2—3 ccm konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, Blei und Alkali als Sulfate, das Eisen als Oxyd, das Thallium als Chromat bestimmt. Die Wasserbestimmungen wurden bei 1—2 mm Druck bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure, bei 60° über Phosphorpentoyyd ausgeführt.

Wir führen auch in den Fällen, in denen die Prozentzahlen mit Streuungen mehrerer Analysen angegeben sind, jeweils der Kürze halber nur eine Beleganalyse an.

[1]) Velo, Phil. Mag. 1928, 490.

Digitized by Google

Hexa-cyano-pentaquo-diplumbo-Eisen (III) *bzw. Kobalt* (III).

3,3 g Kalium–Eisen (III)- bezw. Kobalt (III)-Cyanid ($^1/_{100}$ Mol) und 6,6 g Bleinitrat ($^2/_{100}$) werden in je 20—30 ccm Wasser gelöst. 12 Stunden nach dem Vereinigen der Lösungen ist die Krystallisation beendet. Ausbeute 3,5—4 g. Die Eisenverbindung ist je nach Korngröße schwarz bis tief braunrot, die Kobaltverbindung ist farblos.

0,7677 g Subst.: 0,5905 g $PbSO_4$, 0,0812 g Fe_2O_3.

$FePb_2(CN)_6NO_3 + 5^1/_2H_2O$ (787,4)

Ber.	Pb 52,63	Fe 7,10	H_2O 12,58		
Gef.	„ 52,60 ± 0,1	„ 7,31 ± 0,1	„ 12,72	bei 60°	
	—	—	12,30	bei 18°.	

100 g Wasser lösen bei 0° 5,23 g Subst. D = 1,037; Molarität: 0,0655.

1,0015 g Subst.: 0,7743 g $PbSO_4$, 0,1943 g $CoSO_4$.

Für $CoPb_2(CN)_6NO_3 + 5H_2O$ (781,5)

Ber.	Pb 53,02	Co 7,55	H_2O 11,53		
Gef.	„ 52,82 ± 0,05	„ 7,38	„ 11,75	bei 18° u. 60°.	

Hexa-cyano-diaquo-plumbo-Eisen (III)- *bzw. Kobalt* (III)-*Thallium bzw. -Cäsium.*

Diese Verbindungen entstehen, wenn man in 100 bis 200 ccm Wasser 7,8 g ($^1/_{100}$ Mol) der obigen Bleinitratoverbindungen mit 2,7 g Thallium- bzw. 2,0 g Cäsiumnitrat ($^1/_{100}$ Mol) versetzt in Ausbeuten von 4—5 g. Durch Einengen der Mutterlaugen kann eine zweite Krystallisation, 1—2 g, gewonnen werden.

Die Anwesenheit von Kalium stört nicht, so daß man auch direkt 1 Mol Ferri- bzw. Kobalticyankalium mit 1 Mol Thallium- bzw. Cäsiumnitrat und 1 Mol Bleinitrat umsetzen kann. Ein mehr als doppelter Überschuß stört nicht, ebensowenig eine Verminderung der Bleimenge, doch sinkt im letzteren Fall natürlich die Ausbeute.

Die Eisenverbindungen sind braun, die Kobaltverbindungen farblos, alle vier sind krystallin.

Die beiden Wassermoleküle zählen wir zum Komplex, weil die meisten Schwermetallverbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure entweder mit 2 Mol Krystallwasser ausfallen, oder, falls sie zunächst wasserreicher auftreten, 2 Mol Wasser sehr fest halten.

Digitized by Google

0,7662 g Subst.: 0,3514 g $PbSO_4$, 0,0957 g Fe_2O_3. — 0,7676 g Subst.: 0,3027 g Tl_2CrO_4.

Für $FePbTl(CN)_6 + 2H_2O$ (659,5)

	Pb	Fe	Tl	H_2O
Ber.	31,42	8,47	30,98	5,46
Gef.	31,43 ± 0,1	8,75 ± 0,02	30,72	5,23

1,0214 g Subst.: 0,4713 g $PbSO_4$, 0,2342 g $CoSO_4$. — 0,7715 g Subst.: 0,2971 g Tl_2CrO_4.

Für $CoPbTl(CN)_6 + 2H_2O$ (662,6)

	Pb	Co	Tl	H_2O
Ber.	31,27	8,90	30,83	5,44
Gef.	31,18 ± 0,02	8,72	30,10	5,39

1,0031 g Subst.: 0,5161 g $PbSO_4$, 0,1379 g Fe_2O_3, 0,2973 g $CsSO_4$.

Für $FePbCs(CN)_6 + 2H_2O$ (587,8)

Ber.	Pb 35,24	Fe 9,50	Cs 22,59
Hef.	„ 35,15	„ 9,62	„ 21,77

0,9938 g Subst.: 0,5081 g $PbSO_4$, 0,2544 g $CoSO_4$, 0,2998 g $CsSO_4$.

Für $CoPbCs(CO_6) + 2H_2O$ (591,0)

Ber.	Pb 35,05	Co 9,98	Cs 22,47
Gef.	„ 34,93	„ 9,74	„ 22,16.

Hexa-cyano-diaquo-plumbo-Eisen (III)-*Kalium.*

Man erhält das Salz am einfachsten aus K_3FeCy_6 und Bleinitrat in molekularen Mengen. Um festzustellen, daß auch ein großer Überschuß an Eisen (III)-Cyankalium an der Zusammensetzung nichts ändert, verwandten wir die doppelte und 3fache Menge dieses Salzes. Die Verbindung gibt ihr Krystallwasser sehr leicht ab.

0,7815 g Subst.: 0,4620 g $PbSO_4$, 0,1254 g Fe_2O_3.

Für $FePbK(CN)_6 + 3H_2O$ (512,2)

Ber.	Pb 40,45	Fe 10,90	H_2O 10,55
Gef.	„ 40,40	„ 11,20	„ 10,33.

100 g Wasser lösen bei 0° 12,16 g Substanz.
D. = 1,071. Molarität 0,2266.

Hexa-cyano-diaquo-di-Eisen (III).

4 g Ferricyankalium (0,0125 Mol) und 10 g Ferrinitrat (0,025 Mol) werden unter Zusatz von 2 Tropfen verdünnter Salpetersäure in je 20 ccm Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der blut-

Digitized by Google

roten Lösung der obige Körper in braunen Mikrokrystallen ab. Er ist sehr schwer löslich und wird durch Papier, Metallspatel usw. außerordentlich leicht unter Blaufärbung reduziert. Das Ferrinitrat kann nicht durch Ferrichlorid ersetzt werden, weil in diesem Fall Chlor in Freiheit gesetzt wird und andere Körper entstehen.

Für Fe_2 (III) $(CN)_6 + 2H_2O$ (303,6)

	Fe (Gesamt)	Fe (durch NH_4OH fällbar)
Ber.	36,75	18,35
Gef.	36,71	18,37

Tabelle des molekularen Leitvermögens bei 18°.

Vol. in Liter	64	128	256	512	1024	2043
K_3FeCy_6 [1])	322	345	366	385	398	—
$CsPbFeCy_6$	—	—	245	274	305	337
$TlPbFeCy_6$	196	217	240	266	299	340
$CsCoFeCy_6$	—	—	244	272	301	335
$Pb_3FeCy_6NO_3$	232	257	287	324	363	406
$Pb_3CoCy_6NO_3$	—	248	278	312	351	392
$Pb_3FeCy_6(CH_3COO)_3Cs$.	—	260	295	335	378	420

Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen;

von *Hans Lindemann* und *Hans Cissée.*

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 24. Januar 1929.)

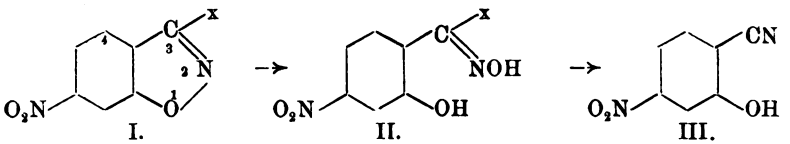
Das Ringsystem *der Benz-α,β-isoxazole* (I) ist gegenüber *Säuren* sehr beständig. Das gilt sowohl für die Stammsubstanz der Körperklasse als auch für alle bisher bekannt gewordenen Homologen. Unterschiedlich ist dagegen das Verhalten der Stoffe gegen *Alkalien.* Die in der 3-Stellung aliphatisch oder aromatisch substituierten Vertreter werden

[1]) Errechnet aus den Werten von Kohlrausch für 25°.

Digitized by Google

auch durch starkes Alkali nicht angegriffen; das Benzisoxazol selbst und seine im Heterocyclus nicht substituierten Abkömmlinge dagegen werden in alkalischen Medien leicht zu Derivaten des *Salicylnitrils* isomerisiert. Die gleiche Umwandlung erfolgt beim Schmelzen in wenigen Sekunden. Sie ist also nicht hydrolytischer Natur, sondern beruht auf der Wanderung des Wasserstoffatoms der 3-Stellung zum Sauerstoff.

Diesen Tatsachen steht eine Beobachtung von Borsche[1]) gegenüber, nach der ein Derivat des Indoxazens mit besetzter 3-Stellung, der *Nitro-6-benzisoxazol-carbonsäuremethylester-3* (I, x = $COOCH_3$), sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren leicht Ringaufspaltung zur *Nitro-4-oxy-2-phenylglyoximsäure* (II, x = COOH) erleiden soll. Dieser Stoff wiederum verliert nach Borsche beim Erhitzen Kohlendioxyd und Wasser und geht in das *Nitro-4-salicylsäurenitril* (III) über:



Es erschien uns von Interesse, nach den Ursachen zu fahnden, die die leichte Aufspaltbarkeit des sonst so stabilen Benzisoxazol-Ringes in der vorliegenden Verbindung bewirken. Aus diesem Grunde haben wir die Angaben Borsche's einer Nachprüfung unterzogen.

Den Nitro-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (I, x = $COOCH_3$) haben wir nach der Vorschrift des genannten Autors aus *Dinitro-2,4-phenylessigsäuremethylester*[2]) bereitet. Seinen Angaben entsprechend wird der Ester durch Alkalien, auch durch wäßriges Ammoniak, schon in der Kälte unter gleichzeitiger Aufnahme von einem Molekül Wasser verseift. Die dabei entstehende, von Borsche als *Nitro-4-oxy-2-phenylglyoximsäure* (II, x = COOH) angesprochene Verbindung

[1]) A. **390**, 1 (1912).

[2]) Über eine kleine Abänderung des Herstellungsverfahrens für diesen Ester vgl. im Versuchsteil.

Digitized by Google

zeigt den von ihm angegebenen Schmelzp. 167°. Auffallenderweise aber läßt sich weder die Hydroxylgruppe des Kerns noch das Oximhydroxyl mit Acetanhydrid nachweisen. Dieses Agens entzieht der Substanz lediglich das Molekül Wasser und führt sie in eine bei 190° schmelzende Säure über, in der nach Analyse und Eigenschaften nur die *Nitro-6-indoxazen-carbonsäure-3* (I, x = COOH) vorliegen kann. Sie geht in Berührung mit Wasser wieder in die vermeintliche Glyoximsäure vom Schmelzp. 167° über. Umgekehrt verliert diese schon bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator — besonders rasch, wenn man über Phosphorpentoxyd trocknet — ein Molekül Wasser. Der Schmelzpunkt steigt dabei auf den für die wasserfreie Säure genannten an. Nach diesem Befund dürfte in der bei 167° schmelzenden Substanz ein *Hydrat* der Nitro-6-indoxazen-carbonsäure vorliegen. Damit wird auch ohne weiteres die schon von Borsche festgestellte Tatsache erklärlich, daß die vermeintliche Glyoximsäure beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure den Nitro-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (I, x = $COOCH_3$) zurückliefert. Somit steht auch das chemische Verhalten dieses Esters in Einklang mit unseren an anderen Indoxazenderivaten mit besetzter 3-Stellung gesammelten Erfahrungen: er wird durch Alkalien und Säuren verseift, erleidet aber keine Ringaufspaltung.

Die von Borsche beobachtete Umwandlung der Verbindung vom Schmelzp. 167° in das Nitro-4-salicylnitril (III) ist demgemäß keine Reaktion der Glyoximsäure II (x = COOH), sondern eine Umwandlung der Nitro-6-indoxazen-carbonsäure-3 (I, x = COOH). Man kann sogar mit Sicherheit aussagen, daß diese Reaktion auch nicht über die Glyoximsäure als Zwischenprodukt führt; denn sie erfolgt auch bei völligem Ausschluß von Wasser, z. B. beim Erhitzen der oben erwähnten wasserfreien Indoxazen-carbonsäure vom Schmelzp. 190° für sich oder mit Acetanhydrid auf etwa 100°. Die Umwandlung ist von einer Kohlendioxyd-Abspaltung begleitet. Man darf wohl annehmen, daß bei der Abgabe von CO_2 zunächst das *Nitro-6-indoxazen* (I, x = H) entsteht, und daß dann dieses die Ringöffnung erleidet.

Digitized by Google

Der Übergang von Indoxazenen mit unbesetzter 3-Stellung aber in Derivate des Salicylnitrils ist eine längst bekannte Reaktion; er erfolgt so leicht, daß man sich lange Zeit vergeblich bemühte, solche Indoxazene zu fassen.[1]) Das Nitro-6-indoxazen wird offenbar noch erheblich leichter aufgespalten als das 5-Isomere.[2]) Die Nitrogruppe am Kohlenstoffatom 6 bewirkt also eine vergrößerte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der 3-Stellung.

In Hinsicht auf das Problem der Ringaufspaltung heterocyclischer Stoffe überhaupt schien es uns von Interesse festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen auch die *hydrolytische* Spaltbarkeit des Isoxazol-Ringes (I→II) möglich ist. Ist das System beständig, auch wenn statt Alkyl oder Carboxyl andere Substituenten in der 3-Stellung stehen? Ihre Einführung konnte vom Nitro-6-benzisoxazolcarbonsäuremethylester-3 (I, x = $COOCH_3$) aus kaum Schwierigkeiten machen. Der Ester läßt sich mit Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung leicht in das *Hydrazid* überführen; aus ihm wird mit salpetriger Säure glatt das *Azid* erhalten. Beide werden durch 10-proc. Alkali in der Kälte nicht verändert. Erhitzt man das Azid mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure, so erhält man das *Acetylamino-3-nitro-6-indoxazen* (I, x = $NHCOCH_3$) neben etwas Diacetylverbindung. Beide Acetate werden beim Erwärmen mit Laugen unter Bildung wasserlöslicher Alkalisalze leicht aufgenommen. Säuert man die entstehenden Lösungen an, so erhält man nicht das erwartete Amidoxim-derivat IV, sondern eine Substanz, die um ein Molekül Wasser ärmer, von der Acetylverbindung I (x = $NHCOCH_3$) aber verschieden ist. In der neuen Verbindung dürfte das *Furodiazol*-derivat V[3]) vorliegen. Seine Entstehung aus IV ist verständlich.[4])

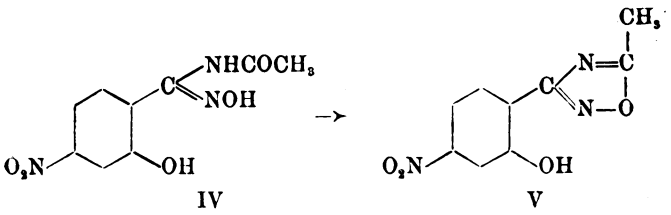
---

[1]) V. Meyer, B. **25**, 3300 (1892); **26**, 1253 (1893); Borsche, A. **390**, 5 (1912).

[2]) A. **449**, 76 (1926).

[3]) Freund und Haase (B. **21**, 1244 [1888]; **26**, 1316 [1893]) erhielten aus *Monoacetyl-phenylhydraxin* und *Phosgen* ein „*Phenyl-methyl-oxybiazolon*". Das von ihnen bereitete *Mononitroderivat* dieses Stoffes hat die gleiche Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt (124°)

Digitized by Google



IV V

Im Gegensatz zu der Nitro-indoxazen-carbonsäure und ihren Derivaten (Ester, Hydrazid, Azid) erleiden also die *acetylierten Amine* I (x = $NHCOCH_3$ bzw. $N(COCH_3)_2$) in alkalischem Medium Ringaufspaltung; das bei diesem Vorgang gebildete Phenolhydroxyl wurde mit Acetanhydrid nachgewiesen.

Ganz anders verhält sich das zugehörige *Amin* (I, x = NH_2), das aus den Acetylderivaten mit warmer, mäßig konz. Schwefelsäure leicht zu erhalten ist. Es ist ein sehr beständiger Stoff, der durch Säuren und Alkalien keine Strukturänderung erleidet.

Bei dem Versuch, das Amin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung zu diazotieren, wurde es zum größten Teil unverändert zurückerhalten, da es bei seiner Schwerlöslichkeit in diesen Säuren nicht in Reaktion tritt. In Eisessig dagegen erfolgt Umsetzung. Die nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur ausgeschiedene Verbindung erwies sich aber nicht als das erwartete *Oxy-3-nitro-6-indoxazen* (I, x = OH); die Analyse weist vielmehr auf einen Stoff, der um 1 Molekül Eisessig reicher ist als die Oxyverbindung. Dieses Molekül ist nicht als „Krystallessig" gebunden; denn es läßt sich durch Trocknen über Ätzkali oder im Trockenschrank bei 120° nicht entfernen. Die Oxyverbindung muß also das Lösungsmittel angelagert haben. Das könnte in

---

wie das oben erwähnte Furodiazol. Auch die von den genannten Autoren angegebenen Löslichkeitsverhältnisse sowie die Krystallform treffen für unsere Verbindung zu. Aus diesem Grunde haben wir das Oxdiazolon nach ihrer Vorschrift hergestellt und mit unserem Präparat verglichen. Beide Stoffe geben eine starke Schmelzpunktsdepression miteinander, sind also voneinander verschieden.

[4]) Vgl. Tiemann und Krüger B. 17, 1685 (1884).

Digitized by Google

der Weise geschehen sein, daß Ringaufspaltung zum Acetylderivat der *Nitro-4-oxy-2-salicylhydroxamsäure* (VI, Ac = $COCH_3$) erfolgt ist. Mit dieser Annahme stimmt das Verhalten der neuen Verbindung in jeder Beziehung überein. Erhitzt man sie über ihren Schmelzp. (184°), so wird Essigsäure abgespalten. Dabei resultiert eine Substanz, die bei 241° schmilzt und nach der Analyse das gesuchte Oxyindoxazen sein könnte.[1]) In ihm liegt jedoch nicht ein Indoxazenderivat, sondern das isomere, schon von Bender[2]) und Chelmicki[3]) beschriebene *Nitro-6-benzoxazolon-2* (VII) vor; denn es wird durch Kochen mit starkem Alkali unter Entwicklung von Ammoniak zum *Nitro-4-brenzcatechin* aufgespalten, das leicht an seinem charakteristischen Bariumsalze zu erkennen ist. Die Essigsäureabspaltung ist also mit einer Beckmannschen Umlagerung verbunden. Dieses Verhalten entspricht durchaus dem der einfachen (nichtnitrierten) *Salicyl-hydroxamsäure*, deren Acetylderivat bei der Essigsäureabspaltung in das *Benzoxazolon* umgewandelt wird.[4])

Wenn wirklich die Bildung der Hydroxamsäure VI (Ac = $COCH_3$) aus der Oxyverbindung I (x = OH) durch Addition des Lösungsmittels erfolgt, so mußte Verwendung eines anderen Mediums zu einem anderen Produkt führen. In der Tat erhielten wir in *propionsaurer* Lösung die entsprechende *Propionyl-hydroxamsäure* (VI, Ac = COC_2H_5). Aus diesen Befunden läßt sich schließen, daß im Gegensatz zum Amin I (x = NH_2) das als Zwischenprodukt anzunehmende Oxyindoxazenderivat (1, x = OH) ein sehr labiles Gebilde sein muß. Unsere Bemühungen, es zu fassen, hatten Erfolg; man kann den Stoff bei schnellem Arbeiten und guter Kühlung isolieren. Schon bei Zimmertemperatur addiert er Essigsäure, rascher noch Propionsäure zu den acylierten Hydroxamsäuren VI. Auffallenderweise liefert er mit 90-proc. Ameisensäure nicht die entsprechende Formylverbindung,

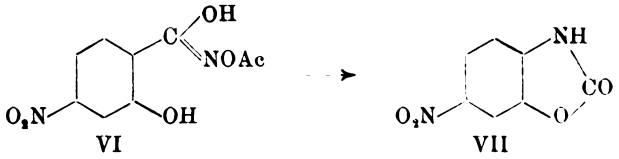
[1]) Der gleiche Stoff bildet sich aus der Verbindung vom Schmelzpunkt 184° durch Kochen mit alkoholischem Kali oder durch schwaches Erwärmen mit einem Molekül Natronlauge.

[2]) B. 19, 2271 (1886). [3]) J. pr. [2] 42, 441 (1890).

[4]) A. 451, 246 (1927).

Digitized by Google

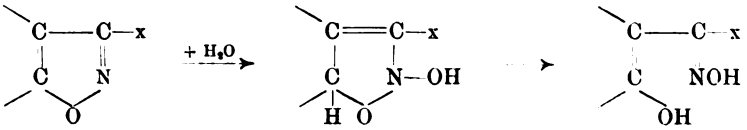
sondern die freie Hydroxamsäure. Mit Salzsäure reagiert er schon in verdünnter wäßriger Lösung; das chlorhaltige Additionsprodukt wurde nicht näher untersucht.



VI VII

Durch Wasser wird das *Oxy-3-nitro-6-indoxazen* (I, x = OH) in der Kälte nicht verändert; Alkalien spalten es dagegen momentan zur *Nitro-4-salicylhydroxamsäure* auf, die man auch aus den Acylverbindungen VI durch überschüssige Laugen erhalten kann. Diese Säure nimmt bei der Acetylierung unter Rückbildung der Substanz vom Schmelzp. 184° eine Acetylgruppe besonders leicht wieder auf; es dürfte das Oximhydroxyl sein, das unter den drei im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen die bevorzugte Stellung einnimmt. Bei zweistündigem Erhitzen mit 5/n-Salzsäure auf 150° wird die Verbindung in Nitro-4-salicylsäure übergeführt.

Die Oxyverbindung I zeigt also ein ausgeprägtes Reaktionsvermögen, das das der Acetylaminoverbindung noch ganz erheblich übertrifft, vor allem aber zur Passivität des entsprechenden Amins in scharfem Gegensatz steht. Diese verschiedenartige Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit chemischer Verbindungen durch Amino- und Acetylamino-Gruppen ist an solchen Stoffen wiederholt beobachtet worden, deren Umsetzungen auf der Wirkung addierender Systeme beruhen.[1]) Wir möchten deshalb annehmen, daß auch die Ringaufspaltung der in der 3-Stellung substituierten α,β-Benzisoxazole eine Additionsreaktion des im Heterocyclus enthaltenen konjugierten Systems ist:



[1]) A. 462, 35 ff. (1928).

Digitized by Google

Übt x keine depressive Wirkung auf die Konjugation aus (x = OH, NHAc), so ist die Spaltbarkeit vorhanden; ist dagegen x ein Substituent, der die Konjugation „stört" (Alkyl, NH_2), so ist die additive Wirkung des Systems und damit die Neigung zur Ringöffnung herabgesetzt oder aufgehoben.

Experimenteller Teil.

Nitro-6-indoxazen-carbonsäure-3 (I, x = COOH).

Der Nitro-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 wurde nach den Angaben von Borsche[1]) aus dem Dinitro-2,4-phenylessigsäuremethylester bereitet. Ihnen ist nichts hinzuzufügen. Für die Herstellung des Dinitroesters jedoch empfiehlt sich eine kleine Abänderung der Vorschrift Borsches. Er gibt an, daß bei der Veresterung der Dinitro-2,4-phenylessigsäure mit Methylalkohol und Salzsäure der gebildete Ester nur dann zum Erstarren zu bringen ist, wenn man ihn mit etwas krystallisiertem Ester animpft, den man zuvor auf anderem Wege bereitet hat. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, indem man das von Borsche vorgeschriebene Erwärmen des Esterifizierungsgemisches auf dem Wasserbade vermeidet. Man leitet Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure, ohne zu kühlen, aber auch ohne äußere Wärmezufuhr. Alsdann krystallisiert der Ester beim Erkalten der Reaktionslösung unmittelbar aus; der Rest kann mit Wasser gefällt werden und erstarrt ebenfalls sogleich. Die Verseifung des Indoxazenesters führt nur bei Verwendung ziemlich konz. Schwefelsäure zur wasserfreien Carbonsäure:

1. 1 g Nitro-indoxazen-carbonsäuremethylester wird mit der noch heißen Mischung von 2 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten im Wasserbade erhitzt. Aus der klaren Lösung fallen — oft schon in der Hitze — farblose Nadeln aus, die mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet werden. Sie schmelzen bei 189—190° unter Kohlendioxyabspaltung und sind schwer löslich in Benzol, Benzin oder Chloroform, leicht in Alkohol oder Aceton.

0,1054 g Subst.: 0,1778 g CO_2, 0,0216 g H_2O. — 0,0570 g Subst.: 6,5 ccm N (18°, 763 mm).

$C_8H_4O_5N_2$	Ber.	C 46,15	H 1,92	N 13,46
	Gef.	„ 46,02	„ 2,29	„ 13,43.

[1]) A. **390**, 1 (1912); B. **42**, 1310 (1909).

Digitized by Google

2. Verseift man den Ester mit Alkalien, so wird die wasserhaltige Säure erhalten. Der Methylester wird entsprechend der Vorschrift Borsches mit 2 n-Natronlauge und etwas Methylalkohol übergossen, durchgerührt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der beim Ansäuern weiße Nadeln ausfallen. Nach dem Trocknen auf Ton schmelzen sie bei 167—168°.

5,050 mg Subst.: 7,895 mg CO_2, 1,251 mg H_2O. — 4,466 mg Subst.: 0,471 ccm N (17°, 758,5 mm).

$C_8H_4O_5N_2 + H_2O$	Ber.	C 42,47	H 2,65	N 12,38
	Gef.	„ 42,63	„ 2,77	„ 12,39.

Ihr Schmelzpunkt steigt beim Stehen im Vakuum über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd allmählich an. Nach zweitägigem Aufheben über Phosphorpentoxyd liegt er bei etwa 190°. Die Säure ist nunmehr krystallwasserfrei.

4,238 mg Subst.: 7,174 mg CO_2, 0,731 mg H_2O. — 4,968 mg Subst.: 0,568 ccm N (17°, 758,5 mm).

$C_8H_4O_5N_2$	Ber.	C 46,15	H 1,92	N 13,46
	Gef.	„ 46,17	„ 1,93	„ 13,43.

Nitro-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (I, x = $CONHNH_2$).

9 g Methylester werden in 150 ccm Alkohol mit 2,5 g Hydrazinhydrat $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Hydrazid scheidet sich aus der rotgefärbten Lösung in gelblichen Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Alkohol fast rein weiß erhalten werden. Sie sind schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol oder Wasser. Umkrystallisiert wird am besten aus heißem Nitrobenzol; jedoch ist Kochen der Lösung zu vermeiden, da sonst Zersetzung unter Grünfärbung eintritt. Das Hydrazid schmilzt bei 170° zu einer tiefroten Flüssigkeit, nachdem es sich einige Grade vorher rot gefärbt hat. Es liefert mit verd. Säuren Salze, die in heißem Wasser löslich sind.

2,109 mg Subst.: 0,460 ccm N (17°, 752,5 mm).

$C_8H_6O_4N_4$ Ber. N 25,22 Gef. N 25,37.

Acetylderivat. Beim Verreiben des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid tritt unter Erwärmen Lösung ein. Bald darauf scheidet sich

Digitized by Google

die Acetylverbindung in Nadeln aus. Schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig. Man krystallisiert aus Wasser oder Alkohol um. Schmelzp. 213—214°.

0,0996 g Subst.: 18,0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{10}H_8O_5N_4$ Ber. N 21,21 Gef. N 21,02.

Nitro-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (I, x = CON_3).

2 g Hydrazid werden unter Erwärmen auf etwa 70° in 200 ccm Salzsäure (1 n.) aufgenommen; nach dem Erkalten fügt man zu dieser Lösung unter Umschütteln 1 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Das Azid fällt sofort als weißer flockiger Niederschlag aus; man trocknet es erst auf Ton, dann im Vakuum. Es läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten aus Methylalkohol oder Benzol umkrystallisieren. Beim längeren Kochen der Lösungen tritt Zersetzung ein. Die Substanz schmilzt bei 135° unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Beim raschen Erhitzen verpufft sie.

0,0958 g Subst.: 24,2 ccm N (18°, 759,2 mm).

$C_8H_3O_4N_5$ Ber. N 30,04 Gef. N 29,59.

Di-(nitro-6-indoxazen-3)-harnstoff.

0,5 g Azid werden mit 5 ccm Eisessig übergossen und 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach Aufhören der Stickstoffentwicklung scheidet sich beim Abkühlen der Lösung das Harnstoffderivat ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, leichter in siedendem Eisessig. Aus Nitrobenzol erhält man feine blaßgelbe Nadeln, die bei 342° schmelzen. Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Verkochen des Azids in Acetanhydrid oder Nitrobenzol.

0,1221 g Subst.: 0,2096 g CO_2, 0,0269 g H_2O.

$C_{15}H_8O_7N_6$ Ber. C 46,86 H 2,08
Gef. „ 46,82 „ 2,46.

Acetylamino-3-nitro-6-indoxazen (I, x = $NHCOCH_3$).

2 g Azid werden in einem Reagenzglase mit 15 ccm Acetanhydrid und 0,2 ccm konz. Schwefelsäure in ein Wasserbad gestellt, das man anfangs schwach anheizt, später zum lebhaften Sieden bringt. Unter Stickstoffentwicklung ent-

Digitized by Google

steht eine klare Lösung, aus der sich nach einstündigem Erhitzen die langen Nadeln der Acetylverbindung abscheiden. Diese werden nach dem Erkalten scharf abgesaugt, dann mit Methylalkohol gewaschen. Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei etwa 230°. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig. Beim Kochen mit diesem Medium wird sie allmählich zersetzt.

0,1232 g Subst.: 0,2203 g CO_2, 0,0384 g H_2O.

$C_9H_7O_4N_3$	Ber.	C 48,87	H 3,19
	Gef.	„ 48,77	„ 3,48.

Die Acetylaminoverbindung löst sich in wäßrigen Alkalien rasch auf; dabei erfolgt Übergang in das weiter unten beschriebene Furodiazol.

Diacetylderivat (I, x = N ($COCH_3$)$_2$). Mit Wasser läßt sich aus dem Filtrat der Acetylverbindung ein Stoff ausfällen, der aus Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 133° kommt und als Diacetylverbindung identifiziert wurde. Die Krystalle lösen sich leicht in Methyl- oder Äthylalkohol, schwer in Wasser oder Benzol.

0,1296 g Subst.: 0,2392 g CO_2, 0,0398 g H_2O. — 0,1097 g Subst.: 15,0 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{11}H_9O_5N_3$	Ber.	C 50,19	H 3,45	N 15,98
	Gef.	„ 50,34	„ 3,43	„ 15,98.

Gegenüber Alkalien verhält sich die Diacetylverbindung genau wie das Monoacetylderivat.

[Oxy-2'-nitro-4'-phenyl]-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (V).

Beim Erwärmen der Mono- oder Diacetylverbindung des Amins mit 2n-Natronlauge lösen sich die Krystalle zu einer tiefrot gefärbten Flüssigkeit, die plötzlich das orangefarbene Natriumsalz des Umlagerungsproduktes ausscheidet. Durch Säuren erhält man die freie Verbindung in weißen filzigen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol bei 124° zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser oder Benzin, leicht in heißem Benzol.

0,1458 g Subst.: 0,2618 g CO_2, 0,0418 g H_2O. — 0,1080 g Subst.: 18,0 ccm N (18°, 755,0 mm).

$C_9H_7O_4N_3$	Ber.	C 48,87	H 3,19	N 19,00
	Gef.	„ 48,97	„ 3,21	„ 19,42.

Digitized by Google

Acetylderivat. Mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure geht die vorstehend beschriebene Oxyverbindung in Lösung. Man kocht kurz auf und fällt nach dem Erkalten mit Wasser das Acetylderivat. Es ist leicht löslich in heißem Eisessig oder Benzol, schwer in Wasser. Aus Methylalkohol erhält man lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 162°.

0,0988 g Subst.: 13,4 ccm N (18°, 757,5 mm).

$C_{11}H_9O_5N_3$ Ber. N 15,98 Gef. N 15,86.

Amino-3-nitro-6-indoxazen (I, x = NH_2).

1 g der Mono- oder Diacetylverbindung des Amins übergießt man mit der noch heißen Mischung aus 5 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Beim Umrühren erfolgt Auflösung. Zur vollständigen Verseifung erhitzt man die Lösung eine Stunde im siedenden Wasserbad, läßt erkalten und gießt in viel Wasser. Es fällt ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Er ist schwer löslich in Benzol oder Alkohol. Aus Nitrobenzol oder Eisessig krystallisiert er in schwach gelben Prismen vom Schmelzp. 234°.

0,1390 g Subst.: 28,0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_7H_5O_3N_3$ Ber. N 23,46 Gef. N 23,62.

Oxy-3-nitro-6-indoxazen (I, x = OH).

Man löst 1 g Amin unter Erhitzen in 15—20 ccm Eisessig, kühlt in Eis ab, bis der Eisessig zum Teil ausgefroren ist und versetzt tropfenweise unter starkem Rühren mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Unter sofortiger Gasentwicklung entsteht eine klare gelbe Lösung, aus welcher durch vorsichtigen Wasserzusatz die gelben Nadeln der Oxyverbindung ausgeschieden werden. Sie werden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton oder im Vakuum getrocknet. Die Substanz schmilzt von etwa 85—88° unter Gasentwicklung und ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen sie unverändert nicht wieder abgeschieden werden kann. Aus diesem Grunde mußte das Rohprodukt analysiert werden.

Digitized by Google

0,1234 g Subst.: 0,2081 g CO_2, 0,0304 g H_2O. — 0,1032, 0,0842, 0,0825 g Subst.: 13,0 ccm N (19°, 756 mm), 10,8 ccm N (21°, 755 mm), 10,8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_7H_4O_4N_2$	Ber.	C 46,66	H 2,22	N 15,55		
	Gef.	„ 45,99	„ 2,75	„ 14,65	14,80	15,10.

Oxy-2-nitro-4-benz-acetylhydroxamsäure (VI).

a) *Aus der Oxyverbindung:* Beim Übergießen der Oxyverbindung mit wenig Eisessig erfolgt Auflösung; nach mehrstündigem Stehen oder schneller beim schwachen Erhitzen fallen die weißen Krystalle der Acetylverbindung aus.

b) *Aus dem Amin*: Zur Lösung von 1 g des Amino-3-indox-azens (s. o.) in etwa 15—20 ccm Eisessig gibt man ohne Kühlung eine wäßrige Lösung von 0,5 g Natriumnitrit. Nach 2—3 Stunden krystallisiert die Acetylverbindung aus. Sie ist schwer löslich in Benzin oder Benzol, leichter in Alkohol, heißem Wasser oder Eisessig. Aus wenig Eisessig erhält man farblose Krystalle, die bei 184° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die wieder erstarrte Masse zeigt beim erneuten Schmelzen einen Fließpunkt von 241°. Es ist Übergang in das weiter unten beschriebene Oxazolon eingetreten.

0,0977 g Subst.: 0,1610 g CO_2, 0,0302 g H_2O. — 0,1160 g Subst.: 11,6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_9H_6O_6N_2$	Ber.	C 45,00	H 3,33	N 11,66
	Gef.	„ 44,94	„ 3,46	„ 11,71.

Oxy-2-nitro-4-benzhydroxamsäure (IV, Ac = H).

Man verreibt 1 g der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung mit überschüssiger, etwa 10-proc. Natronlauge. Das Acetat geht mit gelbroter Farbe in Lösung, doch scheidet sich rasch das gelbe Natriumsalz der Hydroxamsäure aus. Es löst sich auf Zugabe von Wasser. Beim Ansäuern erhält man die freie Säure in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 214°. Sie sind leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Nitrobenzol oder Eisessig, scheiden sich aber aus den Lösungen nur schlecht wieder ab. Das Umkrystallisieren der Substanz gelingt am besten aus Ameisensäure.

Digitized by Google

0,1248 g Subst.: 0,1956 g CO_2, 0,0371 g H_2O. — 0,0878 g Subst.: 10,8 ccm N (17,5°, 752,5 mm).

$C_7H_6O_5N_2$	Ber.	C 42,42	H 3,33	N 14,14
	Gef.	„ 42,74	„ 3,32	„ 14,33.

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid liefert die Hydroxamsäure die Acetylverbindung vom Schmelzp. 184° zurück.

Nitro-6-benzoxazolon-2 (VII).

Kocht man die Nitro-salicylhydroxamsäure oder besser ihr Monoacetylderivat mit methylalkoholischem Kali, so entsteht eine blutrote Lösung, aus der Säuren das Oxazolon in gelblichen Nadeln ausfällen. Rein weiß erhält man das Produkt, wenn man die Acetylverbindung mit der äquivalenten Menge Natronlauge einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Es krystallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 241°.

0,1450 g Subst.: 0,2488 g CO_2, 0,0324 g H_2O. — 0,0690 g Subst.: 9,2 ccm N (18,5°, 751,5 mm).

$C_7H_4O_4N_2$	Ber.	C 46,66	H 2,22	N 15,55
	Gef.	„ 46,80	„ 2,50	„ 15,44.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 22. Januar 1929.)

Über N-Alkyl- und Aryl-tetrahydro-indazole;

von *K. v. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke* und *B. Ottens.*

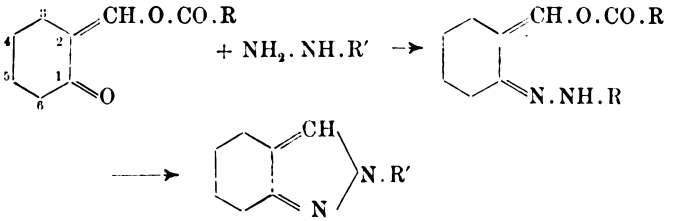
In zwei Arbeiten[1]) ist über Bildung und Isomerieverhältnisse der N-Alkyl- und Phenyl-derivate einiger Tetrahydro-indazole berichtet worden. Für die Mehrzahl der neu dargestellten Verbindungen konnten Konstitutionsbeweise beigebracht werden, die damals als hinreichend sicher angesehen werden durften. In einer Reihe von

[1]) A. **434**, 277 (1923); **444**, 195 (1925).

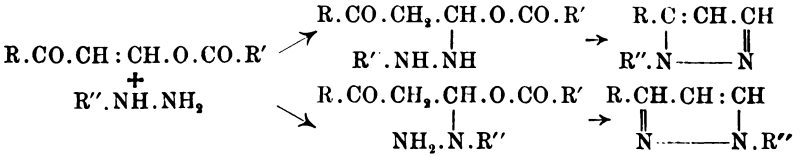
Digitized by Google

Fällen war man jedoch bei der Strukturbestimmung lediglich auf Analogieschlüsse angewiesen gewesen, so daß eine gewisse Unsicherheit zurückblieb. Verstärkt wurde diese durch den Umstand, daß man bei Annahme der damals aufgestellten Strukturformeln zum Teil zu wenig wahrscheinlichen Folgerungen hinsichtlich des Aufbaus und der Spaltung der aus den verschiedenen Hydro-indazolen gewonnenen quartären Salze gezwungen war.

Die schon damals betonte Notwendigkeit einer weiteren Untersuchung dieser Verhältnisse wurde dringlich, als es sich herausstellte, daß auch die vorzugsweise verwendeten Konstitutionsbeweise nicht unbedingt zuverlässig waren. Man hatte geglaubt, daß sich Umsetzungen zwischen den Estern von Oxymethylen-cyclohexanonen und Hydrazinen nur nach dem Schema:

A 

abspielen könnten, die Endprodukte der Reaktion also *2-Derivate* der Tetrahydro-indazole sein müßten. Später[1]) wurde jedoch bei anderen Oxymethylen-verbindungen festgestellt, daß die primäre Reaktion auch in einer Anlagerung des Hydrazins, und zwar in zweifach verschiedener Weise bestehen kann:

B 

und somit, wie Schema B zeigt, auch *1-Derivate* entstehen können.

[1]) B. **58**, 2072 (1925); **59**, 1285 (1926); A. **452**, 182 (1927); J. pr. [2] **117**, 311 (1927).

Digitized by Google

Danach blieb die Beweiskraft der früheren Versuche nur für die Fälle bestehen, in denen das ursprüngliche Reaktionsprodukt des Hydrazins mit dem Ester isoliert und als *Kondensations-*, nicht Additions-produkt erkannt worden war. Sie fiel dagegen hin, wo über ein unbekanntes Zwischenprodukt hinweg lediglich der Endkörper erhalten worden war.

Um hier Klarheit und Sicherheit zu schaffen, blieb nichts anderes übrig, als das zwar umständliche, aber sichere Verfahren anzuwenden, das bei der Strukturbestimmung einfacher Pyrazole zum Ziel geführt hatte. Nach Analogien war zu erwarten, daß von Säuren der Typen C und D sich die ersten ohne Schwierigkeit mit 3-proc.

methyl- oder äthyl-alkoholischer Salzsäure esterifizieren lassen würden, die anderen dagegen nicht, da der hydrierte Benzolkern der Carboxylgruppe gegenüber ebenso die Rolle eines *ortho*-Substituenten spielt, wie es der nicht-hydrierte in den Indazolcarbonsäuren tut.[1]) Traf dies zu, so konnte hierauf eine scharfe Trennung der 1- und 2-Alkyl-derivate dieser Säuren begründet werden; aus den Säuren aber mußten durch Abspaltung von Kohlendioxyd die zugehörigen 1- und 2-Alkyl-tetrahydro-indazole hervorgehen.

Zur praktischen Durchführung dieses Gedankens mußte man zunächst Cyclohexanon oder eines seiner Homologen mit Oxalester kondensieren. Die entstandene Verbindung konnte dann entweder durch Einwirkung eines Alkyl- oder Aryl-hydrazins direkt in ein Gemisch der 1- und 2-N-Derivate des betreffenden Tetrahydro-indazol-3-carbonsäureesters übergeführt werden, oder man konnte sie zunächst durch Hydrazin in die am Stickstoff nicht-substituierten Hydroindazol-carbonsäureester verwandeln und diese dann nachträglich alkylieren. Der erste Weg konnte bei der

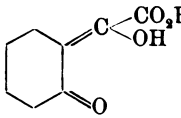
[1]) B. 52, 1340 (1919).

Digitized by Google

Herstellung der Methyl-, Benzyl- und Phenyl-derivate benutzt werden, war dagegen für die Gewinnung von Äthylverbindungen wenig geeignet, da die Darstellung größerer Mengen von Äthyl-hydrazin Schwierigkeiten bietet. Der zweite Weg ist für die Darstellung aller N-Alkylderivate brauchbar, dagegen nicht für N-Aryl-verbindungen, da eine nachträgliche Arylierung im allgemeinen nicht möglich ist.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Estergemisch wurde zunächst verseift und darauf das Säuregemisch mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure so lange gekocht, bis die Esterifizierung zum Stillstand gekommen war. Man trennte dann durch Soda oder Ammoncarbonat die unangegriffen gebliebene Säure von dem gebildeten Ester, der wieder verseift wurde. Die gereinigten Säuren wurden dann so hoch und so lange erhitzt, bis die Abspaltung von Kohlendioxyd beendet war. Einige zersetzten sich bereits bei ihrem Schmelzpunkt in dieser Weise, andere mußten zu diesem Zweck mehr oder weniger stark überhitzt werden.

Die entstandenen Tetrahydro-indazole wurden rektifiziert und, soweit dies möglich war, durch Pikrate oder Perchlorate charakterisiert.

Die früher untersuchten Tetrahydro-indazole waren aus dem *Cyclohexanon*, dem *4-Methyl-*, dem *6-Methyl-* und dem *3,5-Dimethyl-cyclohexanon* dargestellt worden. Man ging daher bei dieser Kontrollarbeit von den Verbindungen der allgemeinen Formel  aus.[1])

Das geschilderte Verfahren erwies sich in allen Fällen als anwendbar, nur war die Trennung der Hydroindazol-carbonsäuren für die der *3,5-Dimethyl-cyclohexanon-1-oxalester-(2)* als Ausgangsmaterial gedient hatte, schwieriger als bei den Homologen. Im allgemeinen war nämlich die Veresterung der in 1-Stellung substituierten Säuren schon nach $1^1/_2$—2 Stunden vollendet, und nur sicherheitshalber wurde

[1]) Unter den denkbaren tautomeren Formen dieser Verbindung wird die gewählte die bevorzugte sein.

Digitized by Google

das Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure meist länger — bis zu 8 Stunden — ausgedehnt. Dagegen mußten die 1-Alkyl- oder Aryl-4,6-dimethyl-hydroindazol-carbonsäuren zur vollständigen Veresterung dreimal je 8 Stunden mit salzsäurehaltigem Methylalkohol gekocht werden; das in 4-Stellung befindliche Methyl wirkt also, obwohl es der Carboxylgruppe nicht unmittelbar benachbart ist, auffallend stark verzögernd.

Die Schmelzpunkte der bei diesen Versuchen gewonnenen Hydroindazol-carbonsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Raumersparnis halber ist jeweis nur *ein* Grad als Schmelzpunkt angegeben.

Tabelle I.

Hydroindazol-3-carbonsäuren.

	Stamm-substanz	5-Methyl-derivat	7-Methyl-derivat	4,6-Dimethyl-derivat
1-Methylderivat	208°	186°	170°	177°
2- „	206	195	129	180
1-Äthylderivat	185	148	128	141
2- „	149	185	(46?)[1]	146
1-Benzylderivat	158	143	120[2]	138
2- „	187	187	154	160
1-Phenylderivat	164[3]	197	178	193
2- „	195[3]	203	181	223

Wie man sieht, kann man aus den Schmelzpunkten der isomeren 1- und 2-Derivate nicht entnehmen, ob sie zu der einen oder anderen Reihe gehören, denn es besteht in dieser Hinsicht keinerlei Regelmäßigkeit. So ist z. B. das Verhältnis der Schmelzpunkte bei den Äthyl-derivaten der Stammsubstanz gerade umgekehrt wie bei den gleichen Abkömmlingen des 5-Methyl-derivates.

Die Vergleichung der aus den Säuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd erhaltenen Basen mit den früher dargestellten Präparaten der einzelnen Tetrahydro-indazole ergab folgendes:

[1]) Vermutlich nicht rein.

[2]) Krystallwasserhaltig.

[3]) A. **453**, 226 (1927).

Digitized by Google

Sämtliche Kondensationen von Hydrazinen mit den Benzoesäureestern von Oxymethylen-cyclohexanonen waren tatsächlich nach dem eingangs erwähnten und damals als sicher angenommenen Schema A verlaufen, denn die auf diese Weise erhaltenen Produkte waren identisch mit den aus 2-Alkyl- oder Aryl-hydroindazol-carbonsäuren entstandenen Verbindungen. Die früher den verschiedenen *Methyl-*, *Benzyl-* und *Phenyl-hydroindazolen* zugewiesenen Formeln sind dadurch — mit einer Ausnahme — bestätigt worden. Diese Ausnahme betrifft die *N-Methylderivate* des *4,6-Dimethyl-hydroindazols*. In diesem Fall war die erwähnte Kondensation nicht ganz glatt verlaufen, und man hatte daher ihre Beweiskraft gegenüber anderen Beobachtungen geringer eingeschätzt. Auf die Einzelheiten der damaligen Versuche soll hier nicht eingegangen werden; betont sei nur, daß auch auf Grund anderer inzwischen gemachter Erfahrungen die damals festgestellten Tatsachen eine befriedigende Erklärung finden, wenn man die jetzt notwendig gewordene Vertauschung der Formeln für die beiden Trimethyl-hydroindazole vornimmt.

Vertauscht werden müssen ferner die Formeln der *Äthyl*-derivate, mit Ausnahme der Abkömmlinge des 7-Methyl-hydroindazols. Wegen des Mangels an Äthylhydrazin waren diese Substanzen nur durch Äthylierung der verschiedenen Hydroindazole dargestellt worden, und zur Bestimmung ihrer Struktur hatte man sich mit Analogieschlüssen begnügen müssen. Da bei den N-Alkyl-indazolen ganz allgemein die *2-Derivate* höher schmelzende und in Äther schwerer lösliche *Pikrate* besitzen als die 1-Isomeren, und man der gleichen Erscheinung auch bei einer Reihe entsprechender Hydroindazole begegnet war, glaubte man, auf Grund dieser Regel die Formeln unter den paarweise isomeren Äthyl-verbindungen verteilen zu dürfen. Es hat sich aber herausgestellt, daß merkwürdigerweise für die N-Äthyl-derivate von Hydroindazolen anscheinend allgemein das Umgekehrte gilt. Auch bei einem Paar von *Methyl*-derivaten ist eine Ausnahme von jener Regel festgestellt worden (vgl. Tab. II). Damit haben aber die Eigenschaften

Digitized by Google

der Pikrate aufgehört, ein Kriterium für die Zugehörigkeit ihrer Basen zur 1- oder 2-Reihe zu bilden.

Im folgenden sind die *Siedepunkte* der einzelnen *Tetrahydro-indazole* und die *Schmelzpunkte* ihrer *Pikrate* — beide abgekürzt — zusammengestellt. Eine Reihe dieser Verbindungen ist neu; bei anderen weichen die Daten von den früheren Angaben etwas ab, weil die betreffenden Präparate in reinerem Zustand hergestellt werden konnten. Diejenigen Fälle, in denen die früheren Formeln vertauscht werden mußten, sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle II.

Tetrahydro-indazole.

	Stamm-substanz	5-Methyl-derivat	7-Methyl-derivat	4,6-Dimethyl-derivat
1-Methylderivat	110° (11″) P. 142°	116° (12″) P. 155°	112° (11″) P. 155°	**126° (12″) P. 176°**
2- „	103 (13) „ 167	112 (12) „ 171	112 (11) „ 127	**123** (12) „ **146**
1-Äthylderivat	**118** (15) „ **151**	**121** (16) „ **153**	111 (10) „ 137	**126** (11) „ **138**
2- „	**111** (14) „ **104**	**124** (22) „ **114**	110 (12) „ 105	**125** (11) „ **118**
1-Benzylderivat	172 (10) „ 129	192 (12) „ 129	190 (11) „ —	188 (10) „ —
2- „	177 (10) „ 133	203 (21) „ 136	190 (12) „ —	194 (10) „ 172
1-Phenylderivat	178 (10) „ 126	188 (11) „ —	182 (12) „ —	187 (10) „ —
2- „	177 (10) „ 127	189 (10) „ —	188 (12) „ —	191 (10) „ —

Von den *Methyl-* und *Äthyl*-derivaten sieden die 1-Isomeren regelmäßig ein wenig höher als die 2-Verbindungen, jedoch kehrt sich bei den *Benzyl-* und *Phenyl*-derivaten das Verhältnis um, oder die Siedepunkte sind praktisch gleich. Man kann also diese Konstante nur innerhalb gewisser Grenzen und mit Vorsicht zur Entscheidung von Strukturfragen heranziehen. Daß es mit den Schmelzpunkten der *Pikrate* nicht besser steht, wurde bereits gesagt.

In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen gelang es nicht, von den beiden *Benzyl*-derivaten des *7-Methyl*-hydroindazols und der *1-Benzyl*-verbindung des *4,6-Dimethyl*-hydroindazols Pikrate zu erhalten, und von den *Phenyl*-derivaten lieferten nur die Abkömmlinge der Stammsubstanz solche Salze. Dies deutet darauf hin, daß die betreffenden Verbindungen schwächere Basen sind als die verwandten Körper, doch läßt sich vorläufig nicht erklären, warum der Eintritt einer oder mehrerer Methylgruppen in den hydrierten Benzolkern die Basizität eines Pyrazols herabsetzen kann.

Digitized by Google

In den früheren Arbeiten wurde mitgeteilt, daß das *Mengenverhältnis* der bei der Kondensation eines Oxymethylen-cyclohexanons mit einem Hydrazin entstehenden 1- und 2-Derivate von Hydroindazolen in hohem Maß von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Dasselbe gilt für die Umsetzung von Cyclohexanon-oxalestern mit Hydrazinen, und so wenig wie dort, sind hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Beispielsweise entstand aus dem einfachen Cyclohexanon-oxalester und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei 0° ganz überwiegend *2-Phenyl*-hydroindazol, bei Zimmertemperatur aber fast ausschließlich das *1-Derivat*. Dagegen war kein Einfluß der Temperatur zu bemerken, als man den 5-Methyl-cyclohexanon-oxalester mit essigsaurem Phenylhydrazin kondensierte, denn sowohl bei 0° wie bei Wasserbadtemperatur erhielt man als Hauptprodukt das 5-Methyl-1-phenyl-hydroindazol. Ebenso verlief die Umsetzung in salzsaurer Lösung. Als man aber den 5-Methyl-cyclohexanon-oxalester einmal mit *essigsaurem* und das andere Mal mit *schwefelsaurem Methylhydrazin* kondensierte, gewann man im ersten Fall fast ausschließlich das *2-Methyl*-derivat und im zweiten ebenso überwiegend das *1-Isomere*.

Während es an einer befriedigenden Erklärung für diese und ähnliche Unterschiede im Reaktionsverlauf fehlt, kann man den Einfluß, den die in den reagierenden Molekülen vorhandenen *Substituenten* auf die Umsetzung ausüben, besser verstehen. Bei der früheren Untersuchung hatte man den Eindruck gewonnen, daß bei der Alkylierung oder Benzylierung des *7-Methyl*-tetrahydro-indazols ausschließlich *2-Derivate* gebildet würden, das benachbarte Methyl also den Zutritt der Radikale zum 1-Stickstoffatom verhindere. Die neuen Versuche haben gelehrt, daß jene Behauptung einzuschränken ist. Allerdings gelang es auch mit den verfeinerten Methoden nicht, in einem alten Präparat von 2,7-Dimethyl-hydroindazol eine Beimengung von 1,7-Derivat nachzuweisen, jedoch konnte festgestellt werden, daß ein als rein angesehenes Präparat der 2-Äthylverbindung etwa 10 Proc. des 1-Isomeren enthielt. Es werden

Digitized by Google

wohl also regelmäßig bei der Alkylierung jenes Hydroindazols auch geringe Mengen der 1-Derivate entstehen.

Geht man vom *3-Carbonsäureester* des *7-Methyl*-hydroindazols aus, so erhält man sowohl bei der *Methylierung* wie bei der *Äthylierung* gleiche Mengen von 1- und 2-Derivat. Bei der *Benzylierung* steigt dagegen der Betrag an 1-Isomeren bis zu 80 Proc. an. Die Bildung der *Phenyl*derivate ist nicht direkt vergleichbar, da sie auf einen anderen Prozeß beruht; immerhin ist bemerkenswert, daß auch von diesen Verbindungen das 1-Derivat in ganz überwiegender Menge, etwa im Verhältnis 2:1, entsteht.

Diese Tatsachen sprechen dafür, daß der Verlauf aller dieser Reaktionen in erster Linie durch das Streben nach gleichförmiger Verteilung der Massen im Molekül bedingt ist, und elektrochemische Faktoren eine untergeordnete Rolle spielen. So lange das Methyl in 7-Stellung der einzige Substituent im Molekül ist, drängt es die neu eintretenden nach Möglichkeit von sich hinweg. Ist außer jenem Methyl in 3-Stellung ein Carboxalkyl vorhanden, so hält sich der Einfluß beider Gruppen ungefähr die Wage, wenn es sich um den Eintritt kleiner Radikale, wie Methyl und Äthyl handelt. Umfangreiche Gruppen, wie Benzyl oder Phenyl, können dagegen neben dem Carboxyalkyl weniger gut Platz finden als neben dem Methyl; deswegen kommt es zu einer stark überwiegenden Bildung von 1-Derivaten.

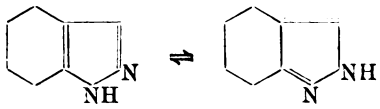
Bestätigt wird diese Anschauung dadurch, daß der 4,6-Dimethyl-hydroindazol-3-carbonsäureester schon bei der *Alkylieruny* regelmäßig rund 80 Proc. an 1-Derivat liefert, da in seinem Molekül die Gegenwirkung eines benachbarten Methyls fehlt. Auch bei den Phenylderivaten ist hier das Verhältnis noch mehr zugunsten des 1-Derivates verschoben, denn es entsteht von ihm rund dreimal soviel wie von 2-Isomeren.

Gänzlich regellos erscheint vorläufig die *Wechselwirkung von Hydroindazolen und Alkylhaloiden in Abwesenheit von Alkali.* Die Indazole liefern beim Erhitzen mit Haloiden fast immer so gut wie ausschließlich 2-Derivate,

Digitized by Google

jedoch ist hin und wieder, vor allem bei der Benzylierung des Stammindazols[1]), ein abnormer Reaktionsverlauf beobachtet worden. Bei den Hydroindazolen entstehen bald die 1-Isomeren, bald die 2-Derivate in mehr oder weniger überwiegender Menge. In manchen Fällen hat sich ein bestimmter Einfluß der Temperatur feststellen lassen; in anderen ist nichts von einem solchen zu merken, sondern die Verschiedenheit der Radikale bewirkt einen ungleichen Reaktionsverlauf. Beispielsweise erhält man bei 100° aus dem einfachen Hydroindazol mit Äthyl-bromid das 1-Derivat, mit Benzylchlorid aber die 2-Verbindung.

Die Tatsache, daß die Hydroindazole, ebenso wie Pyrazole und Indazole, mit Alkylhaloiden in zweifacher Weise reagieren, kann dadurch bedingt sein, daß zwar jede dieser Basen eine bestimmte Struktur besitzt, aber bei der Einwirkung des Haloids nebeneinander Substitution in der Imidogruppe und Addition am tertiären Stickstoffatom erfolgt, und es von äußeren Einflüssen oder der Natur der Stoffe abhängt, welcher Prozeß im einzelnen Fall überwiegt. Den heutigen Anschauungen näher dürfte die Annahme liegen, daß alle jene Basen in flüssigem Zustand Gemische desmotroper Formen darstellen, bei



denen die Gleichgewichtslage durch Substituenten und äußere Umstände verschoben werden kann. Zu einer formalen Erklärung der Isomerieverhältnisse reichen beide Vorstellungen aus; die Ursachen des oft überraschend wechselvollen Verlaufes der einzelnen Reaktionen bleiben jedoch noch im Dunkel.

Daß auf Grund der nunmehr für diese Hydroindazole festgestellten Formeln auch ein klares Bild über Aufbau und Spaltung ihrer quartären Salze gewonnen werden kann, wird in der nachstehenden Arbeit dargelegt.

[1]) B. 54, 1740, 1746 (1921).

Digitized by Google

Zum Schluß geben wir hier noch die *spektrochemischen Konstanten* einer größeren Anzahl *Tetrahydro-indazole* wieder. Die Bestimmungen wurden teilweise zur Ergänzung, teilweise zur Kontrolle früherer Beobachtungsreihen[1]) ausgeführt.

Tabelle III.

Tetrahydro-indazole.

Nr.	Substituent	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E\,(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	1-Methyl	1,040	1,518	−0,40	−0,42	− 9 %	− 8 %
2	1,5-Dimethyl . . .	1,007	1,506	−0,38	−0,39	− 9	− 6
3	1-Benzyl-5-methyl . .	1,061	1,560	− 0,02	−0,03	— 1	− 1
4	1,7-Dimethyl . . .	1,016	1,514	−0,23	−0,23	− 5	− 8
5	1-Äthyl-7-methyl . .	1,000	1,508	−0,33	−0,35	− 8	−10
6	2-Äthyl-7- „	0,988	1,506	−0,09	−0,10	− 4	− 7
7	1-Benzyl-7- „	1,074	1,566	−0,11	−0,12	+ 1	± 0
8	2-Benzyl-7- „	1,066	1,564	+0,02	+0,02	+ 3	+ 2
9	1-Phenyl-7- „	1,090	1,587	+0,49	+0,52	+25	—
10	2-Phenyl-7- „	1,085	1,596	+0,96	+1,03	+45	+49
11	1,4,6-Trimethyl-	0,993	1,500	−0,52	−0,54	− 9	−11
12	1-Äthyl-4,6-dimethyl-	0,969	1,497	−0,16	−0,17	− 6	− 8
13	1-Benzyl-4,6- „	1,042	1,553	+0,11	+0,10	+ 1	± 0
14	2-Benzyl-4,6- „	1,040	1,553	+0,15	+0,14	+ 2	+ 1

Die vorstehenden Zahlen bestätigen im wesentlichen die früheren Ergebnisse; insbesondere zeigen sie erneut, daß man im allgemeinen die Zugehörigkeit eines Tetrahydro-indazols zur 1- oder 2-Reihe nicht auf spektrochemischem Wege ermitteln kann. Nur bei N-Aryl-hydroindazolen ist dies möglich, wie bereits früher dargelegt wurde.

Experimenteller Teil.[2])

I. Derivate des Tetrahydro[3])-indazols.

Bearbeitet von *B. Ottens* und *A. Erneche.*

1- und 2-Methyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Zu einer Lösung von 10 g Cyclohexanon-oxalsäureester in 75 ccm Alkohol gab man bei

[1]) A. **437**, 58 (1924); **444**, 204 (1925).

[2]) Ausführlichere Angaben finden sich in den Dissertationen von A. Ernecke, Marburg 1927, und J. Conrad, Marburg 1928.

[3]) Alle hier erwähnten Hydroindazole sind *4,5,6,7-Tetrahydro-derivate.*

Digitized by Google

0° die $1^1/_{10}$fach molekulare Menge essigsaures Methylhydrazin, goß nach dem Verschwinden der Enolreaktion in Wasser, nahm den ausgeschiedenen Ester in Äther auf, schüttelte mit dünner Natronlauge und Wasser durch, trocknete die Lösung und rektifizierte zum Schluß. Das Estergemisch, das unter 12 mm Druck zwischen 160° und 200° überging, verseifte man durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge, setzte die Säuren in Freiheit und erhitzte sie dann $1^1/_2$ Stunde mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure. Beim Verdünnen mit wenig Wasser fiel die unverändert gebliebene *2-Methyl-hydroindazol-carbonsäure* aus und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 205—206°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol schwer in Benzol.

0,1031 g Subst.: 18,9 ccm N (15°, 755 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$ Ber. N 15,6 Gef. N 15,6.

Der nach Zusatz von Alkali aus der Mutterlauge gewonnene Ester des 1-Methyl-derivates wurde verseift und die freie *1-Methyl-hydroindazol-carbonsäure* aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 207,5—208,5°. Ein Gemisch der beiden Säuren schmolz zwischen 173° und 187°. Die 1-Methyl-säure ist im allgemeinen leichter löslich als das Isomere, auch in heißem Wasser.

0,0995 g Subst.: 0,2177 g CO_2, 0,0625 g H_2O.[1]) — 0,1192 g Subst.: 16,1 ccm N (15°, 755 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 60,0	H 6,7	N 15,6
	Gef.	„ 59,7	„ 7,0	„ 15,6.

2-Methyl-tetrahydro-indazol. Man erhitzte die zugehörige Säure einige Zeit in einem Reagenzglas über ihren Schmelzpunkt, nahm den Rückstand mit Äther auf und versetzte mit Pikrinsäure. Der Niederschlag schmolz ohne weitere Reinigung bei 166—167°. Der gleiche Schmelzpunkt war bereits früher für das *Pikrat* der als 2-Methyl-tetrahydro-indazol angesehenen Base gefunden worden.

1-Methyl-tetrahydro-indazol. Wurde aus der Säure (208°) durch trockne Destillation gewonnen. Farbloses Öl vom Siedep.$_{11}$ 109—110°.

0,1263 g Subst.: 23,2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_9H_{12}N_2$ Ber. N 20,6 Gef. N 20,9.

Pikrat: Hellgelbe, flache Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 141° bis 142°.

Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-äthylester. Wurde aus Cyclohexanon-oxalester und Hydrazin-hydrat oder -acetat in alkoholisch-wäßriger Lösung gewonnen und aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Tetraederförmige Krystalle vom Schmelzp. 106—107°. Im allgemeinen leicht löslich.

---

[1]) Analyse von Herrn stud. Terhorst.

Digitized by Google

0,2386 g Subst.: 30,0 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,3.

1- und 2-Äthyl-1-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Der beschriebene Ester wurde in absolut-alkoholischer Lösung mit 1 Atg. Natrium und 1½ Molg. Äthylbromid bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das Estergemisch ging unter 11 mm Druck zwischen 165° und 205° über. Aufarbeitung und Trennung der Säuren wie oben.

Das *2-Äthyl-derivat* krystallisiert aus Benzin in Nadeln, schmilzt bei 148°—149° und ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich.

0,1008 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,6.

Das *1-Äthyl-derivat* krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 183—186° und hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere.

0,1263 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,6.

Der *Methylester* der 1-Äthyl-hydroindazol-carbonsäure schmilzt bei 108—109°.

0,1337 g Subst.: 13,1 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1.

Aus der Säure (148—149°) entstand das *2-Äthyl-tetrahydro-indazol*, dessen *Pikrat* bei 103—104° schmolz. Es war identisch mit dem früheren, als 1-Pikrat angesehenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt.

Entsprechend erhielt man aus der Säure (183—186°) eine Base mit einem *Pikrat* vom Schmelzp. 150—151°. Das frühere vermeintliche 2-Derivat ist also das *1-Äthyl-tetrahydro-indazol.*

Die *Benzylierung* des Hydroindazol-carbonsäureesters und die Trennung der Säuren geschah gleichfalls in der angegebenen Weise.

2-Benzyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Lange, weiße Nadeln aus Schwerbenzin. Schmelzp. 187—187,5°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Äther.

0,0826 g Subst.: 8,0 ccm N (12°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,2.

Der Schmelzpunkt des *Pikrates* vom *2-Benzyl-tetrahydro-indazol*, der versehentlich früher nicht angegeben worden ist, liegt bei 132° bis 133°.

1-Benzyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Weißes, krystallinisches Pulver aus Benzol. Schmelzp. 157,5—158,5°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren.

0,1796 g Subst.: 17,6 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{51}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1.

Digitized by Google

Der *Methylester* dieser Säure krystallisiert aus Benzin in warzenförmig angeordneten dünnen Nadeln, schmilzt bei 69—70° und ist im allgemeinen leicht löslich.

0,1636 g Subst.: 15,2 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,6.

Das *Pikrat* des aus der Säure gewonnenen *1-Benzyl-tetrahydro-indaxols* schmolz, wie das frühere Präparat, bei 128—129°.

II. Derivate des 5-Methyl-tetrahydro-indazols.

Bearbeitet von *A. Erneche.*

Den bereits von Kötz und Michels[1]) erwähnten *1-Methyl-cyclohexanon-4-oxalsäure-äthylester-(3)* bereitete man aus 1,4-Methyl-cyclohexanon (60 g), Oxalester (88 g) und Natrium (12,5 g) in absolutem Alkohol (160 ccm) bei − 10°. Nach der Reinigung stellte das Reaktionsprodukt ein hellgelbes Öl dar.

5-Methyl-tetrahydro-indaxol-carbonsäure-(3). Zu einer alkoholischen Lösung des Esters ließ man bei Zimmertemperatur die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat tropfen, arbeitete nach dem Verschwinden der Enolreaktion auf und rektifizierte zum Schluß. Unter 14 mm Druck ging der erhaltene *Äthylester* bei 208—210° über, erstarrte bald und wurde darauf 2mal aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Hexagonale Bipyramiden. Schmelzp. 110—111°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1234 g Subst.: 15,4 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,8.

Die *freie Säure* krystallisiert aus Eisessig in flachen, durchsichtigen Plättchen, schmilzt bei 274° und ist in den meisten Mitteln schwer oder gar nicht löslich.

0,0574 g Subst.: 7,9 ccm N (15°, 751 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$ Ber. N 15,6 Gef. N 15,8.

1- und *2-Methyl-5-methyl-tetrahydro-indaxol-carbonsäure-(3).* a) Äquimolekulare Mengen von Methyl-cyclohexanon-oxalester und *essigsaurem* Methylhydrazin wurden unter den üblichen Bedingungen kondensiert. Das Reaktionsprodukt ging unter 13 mm Druck zwischen 175° und 205° über. Verseifung und Wiederveresterung lieferten ein Produkt, das fast vollständig in Soda hineinging; bei der Kondensation war also fast ausschließlich die *2,5-Dimethyl-tetrahydro-indaxol-carbonsäure-(3)* entstanden. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Säure konstant bei 195—195,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol.

---

[1]) A. **348**, 94 (1906).

Digitized by Google

0,0645 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,3.

b) Die Kondensation wurde bei 0° mit *schwefelsaurem* Methylhydrazin wiederholt. Diesmal erhielt man schließlich ein Produkt, das nur zum geringsten Teil in Soda löslich war, also fast nur aus dem ***Methylester*** der 1,5-*Dimethyl-hydroindazol-carbonsäure* bestand. Federförmig verwachsene, wasserhelle Krystalle aus Schwerbenzin. Schmelzpunkt 114—115°.

0,0591 g Subst.: 7,1 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

Die *freie Säure* krystallisiert aus Benzol in kurzen, durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 185—186°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren.

0,0950 g Subst.: 12,0 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,5.

c) Bei der Methylierung des 5-Methyl-hydroindazol-carbonsäureesters mit Jodmethyl und Alkali entstanden, wie sich bei der Verseifung und Wiederveresterung ergab, das 1- und das 2-Derivat in ungefähr gleicher Menge nebeneinander.

Die Säure (195°) ging durch Abspaltung von Kohlendioxyd in eine Base über, die unter 12 mm Druck bei 112° siedete und ein *Pikrat* gab, das sich aus Alkohol in langen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln abschied. Der Schmelzpunkt 171—172° bewies, das auch das früher gewonnene Präparat reines *2,5-Dimethyl-tetrahydro-indazol* gewesen war.

Aus der isomeren Säure erhielt man das *1,5-Dimethyl-hydroindazol*, dessen Reindarstellung früher nicht gelungen war. Wasserhelles Öl, das unter 12 mm Druck bei 115—116° siedet.

0,0879 g Subst.: 14,6 ccm N (17°, 746 mm).

$C_9H_{14}N_2$ Ber. N 18,7 Gef. N 18,8.

Auch das *Pikrat* dieser Base kommt aus Alkohol in gelben, seidenglänzenden Nadeln heraus. Schmelzp. 155°.

1- und *2-Äthyl-5-methyl-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)*. Die in üblicher Weise durchgeführte *Äthylierung* des Stammesters lieferte in 80 Proc. der theoretischen Ausbeute ein Produkt, das von 175—200° unter 14 mm Druck überging. Verseifung und Wiederveresterung ergaben, daß, wie bei der Methylierung, ungefähr gleiche Mengen der isomeren Äthylderivate entstanden waren. Die unverestert gebliebene *2-Äthyl-5-methyl-hydroindazol-carbonsäure* schmolz nach 2maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 184—185°. Derbe, durchsichtige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,0533 g Subst.: 6,45 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,5.

Digitized by Google

Der *Methylester* des *1-Äthyl-derivates* war anfangs ölig, konnte aber durch Verreiben mit Petroläther zum Erstarren gebracht und dann daraus umkrystallisiert werden. Schmelzp. 44,5—45,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1343 g Subst.: 14,5 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,3.

Die *freie Säure* krystallisiert aus Schwerbenzin in langen, durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 147,5—149,5°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren.

0,0469 g Subst : 5,8 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

Die Schmelzpunkte der *Pikrate* von den aus den Säuren gewonnenen Basen: 113—114° und 152—153°, entsprechen den früheren Beobachtungen, jedoch gehört das erste Pikrat zum *2-Äthyl-5-methyl-hydrindaxol*, das zweite zum *1-Äthyl-derivat.*

1- und *2-Benzyl-5-methyl-tetrahydroindaxol-carbonsäure-(3).* Das Produkt der *Benzylierung* des Stammesters ging unter 13 mm Druck zwischen 230° und 260° über. Bei der Verseifung und Wiederveresterung stellte sich heraus, daß das ursprüngliche Estergemisch ungefähr 60% 1-Derivat und 40% 2-Derivat enthielt. Die bei der Rückveresterung unverändert gebliebene *2-Benzyl-5-methyl-hydroindaxol-carbonsäure* wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Haarfeine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Schwerbenzin.

0,0636 g Subst.: 5,8 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,6.

Der *Methylester* des *1-Benzyl-derivates* wurde aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Dünne, weiße Nadeln vom Schmelzp. 98—99°. Leicht löslich in Äther und Aceton.

0,0866 g Subst.: 7,6 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,2.

Die zugehörige *Säure* krystallisiert aus Schwerbenzin in dünnen Nadeln und schmilzt bei 142,5—143,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,0408 g Subst.: 3,8 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,5.

2-Benzyl-5-methyl-tetrahydro-indaxol. Die aus der Säure (184—185°) erhaltene Base gab in ätherischer Lösung ein *Pikrat*, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol anfangs bei 115—116° schmolz, jedoch verflüssigte sich die erstarrte Schmelze beim Wiedererhitzen erst bei 135—136°. Bei einer zweiten Darstellung des Pikrates erhielt man sogleich die hochschmelzende Form. Die Substanz erwies sich als

Digitized by Google

identisch mit dem früher dargestellten Präparat, dessen Schmelzpunkt damals bei 132—133° gefunden worden war.

1-Benzyl-5-methyl-tetrahydro-indazol. Diese, früher nicht in reinem Zustand erhaltene Base gewann man aus der Säure (143°). Hellgelbes zähes Öl, das unter 12 mm Druck bei 191—192° siedet.

0,0990 g Subst.: 10,5 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,1.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen, die bei 128—129° schmelzen. Der Schmelzpunkt des früheren, unreinen Präparates hatte nur auf 110—111° gebracht werden können.

1- und *2-Phenyl-5-methyl-tetrahydro-indazol.* a) Ein Gemisch von 10 g Methyl-cyclohexanon-oxalester, 5,5 g Phenylhydrazin, 50 ccm Alkohol und 1 ccm Eisessig erstarrte in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei und gab keine Enolreaktion mehr. Die ausgeschiedenen Krystalle waren einheitlich, wie durch Verseifen und Wiederverestern festgestellt wurde, und erwiesen sich als der *1-Phenyl-5-methyl-hydroindazol-carbonsäure-äthylester.* Lange, weiche, seidenglänzende Nadeln aus Schwerbenzin. Schmelzp. 128—129°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,0834 g Subst.: 7,2 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 9,8.

Die zugehörige *Säure* krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen vom Schmelzp. 196,5—198,5. Im allgemeinen schwer löslich.

0,0947 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9. Gef. N 10,7.

Der *Methylester* entstand, als man die Säure einige Stunden mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure kochte. Lange, weiße Nadeln aus Benzin (Siedep. 100—120°). Schmelzp. 119—120°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1348 g Subst.: 12,5 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,3.

Die Mutterlauge von den oben erwähnten Krystallen kochte man 1 Stunde mit Natronlauge und behandelte das Verseifungsprodukt mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure. Bei weitem der größte Teil blieb unverändert, war also *2-Phenyl-5-methyl-hydroindazol-carbonsäure.* Hexagonale Prismen aus Benzol. Schmelzp. 202—203°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Mischschmelzpunkt mit der isomeren Säure: 170°.

0,0550 g Subst.: 5,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,9.

Bei dieser Kondensation waren etwa 80 Proc. 1-Phenyl-derivat und 20 Proc. 2-Derivat entstanden.

b) Ein Kondensationsversuch mit *salzsaurem* Phenylhydrazin verlief ganz ähnlich.

Digitized by Google

1-Phenyl-5-methyl-tetrahydro-indazol. Durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure (197—198°) entstand ein Öl, das beim Impfen mit der früher gewonnenen, als 1-Phenyl-derivat angesehenen Base sofort erstarrte. Auch in ihrem Schmelzpunkt (61—63°) erwies sich die Substanz mit dem früheren Präparat identisch. Siedep.$_{11}$ 187—188°; Siedep.$_{15}$ 193—194°.

Nach diesem Ergebnis konnte auf die Umwandlung der isomeren Säure in das 2-Phenyl-derivat verzichtet werden. Der Siedepunkt dieser Base wurde an einem alten Präparat zu 188—189° unter 10 mm Druck bestimmt.

III. Derivate des 7-Methyl-tetrahydro-indazols.

Bearbeitet von *J. Conrad.*

Das Ausgangsmaterial, der *1-Methyl-cyclohexanon-2-oxalester-(3)*[1]) wurde in der üblichen Weise durch Kondensation der Komponenten mit Natriumäthylat bei −10° dargestellt. Die Ausbeute betrug 70—80 Proc. d. Th. Auch die Umwandlung der Substanz in den *7-Methyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-äthylester* durch Hydrazinhydrat wurde nach dem gewöhnlichem Schema durchgeführt. Die Ausbeute ließ zu wünschen übrig, denn sie betrug auch im günstigsten Fall nur 43 Proc. d. Th. Gelblich gefärbtes, sehr zähes Öl vom Siedep.$_{11}$ 182°.

Die *freie Säure* krystallisiert aus verd. Alkohol in strahlig verwachsenen, feinen, farblosen Nädelchen und schmilzt bei 212—214°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

0,0842 g Subst.: 0,1858 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,0889 g Subst.: 12,2 ccm N (18°, 752 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$.	Ber.	C 60,0	H 6,7	N 15,6
	Gef.	C 60,2	H 7,1	N 15,6.

Als man die Säure durch Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure in den *Äthylester* zurückverwandelte, erhielt man zunächst wieder ein zähes Öl, jedoch erstarrte die Substanz nach 14 Tagen und ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren. Schmelzp. 87—88°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

0,1217 g Subst.: 14,7 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

1,7- und 2,7-Dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Bei der Methylierung des Esters mit Jodmethyl und Natriummethylat entstand in einer Ausbeute von 83 Proc. d. Th. ein Estergemisch, von dem unter 10 mm Druck 26 g zwischen 150° und 190° und 12 g von 190° bis 197° übergingen. Man verseifte, digerierte das Säuregemisch 7 bis 8 Stunden mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure und behandelte

[1]) Kötz und Michels, A. 348, 94 (1906).

Digitized by Google

das Reaktionsprodukt darauf mit Soda. Aus 32,5 g Säuregemisch gewann man auf diese Weise 17,3 g *1,7-Dimethyl-hydroindazol-3-carbonsäure-methylester*. Zähes gelbliches Öl vom Siedep.$_{11}$ 185—187°.

0,1092 g Subst.: 12,9 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

Die zugehörige *Säure* kann aus Wasser oder Schwerbenzin umkrystallisiert werden. Lange, feine Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 169,5—170,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Äther.

0,0604 g Subst.: 0,1364 g CO_2, 0,0400 g H_2O. — 0,1000 g Subst.: 12,8 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 61,8 H 7,3 N 14,4
Gef. C 61,6 H 7,4 N 14,5.

Unverestert geblieben waren 15,9 g *2,7-Dimethyl-säure*, die anfangs ein zähes Öl darstellte, nach dem Trocknen aber beim Verreiben mit Ligroin erstarrte und darauf mehrfach aus Benzin (Siedep. 80—90°) umkrystallisiert wurde. Krystallines Pulver vom Schmelzp. 128—130°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,0735 g Subst.: 9,1 ccm N (13°, 749 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,3.

1,7-Dimethyl-tetrahydro-indazol. Wurde aus der Säure (170°) gewonnen. Farbloses Öl vom Siedep.$_{11}$ 111—112°.

0,0862 g Subst.: 14,0 ccm N (14°, 745 mm).

$C_9H_{14}N_2$ Ber. N 18,7 Gef. N 18,6.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln und schmilzt bei 155,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Methylalkohol, sehr schwer in Äther.

2,7-Dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der isomeren Säure. Siedep.$_{11}$ 111—112°. Das tiefgelb gefärbte *Pikrat* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 127° und gab mit einem Heidenreichschen Präparat vom Schmelzp. 123—125° keine Depression.

1- und *2-Äthyl-7-methyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.* Äthylierung von 26 g Methyl-hydroindazol-carbonsäure-ester mit Äthylbromid und Natriumäthylat, Verseifung und Rückveresterung lieferten 9,2 g *7-Methyl-1-äthyl-hydroindazol-3-carbonsäure-methylester* und 8,8 g der isomeren *2-Äthylsäure*. Der *Ester* stellte ein äußerst zähflüssiges, gelbliches Öl dar und siedete unter 10 mm Druck bei 182—183°.

0,1030 g Subst.: 11,6 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 13,0.

$d_4^{57,6} = 1,0899$. — $n_\alpha = 1,50485$, $n_{He} = 1,50855$, $n_\beta = 1,51828$ bei 57,6°.

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O\,O''N^{II\,N}-N^{=C}\!\!\mid^{=}$	(222,16)	60,01	60,36	1,19
Gef.		60,44	60,82	1,35
EM		+0,43	+0,46	+0,16
EΣ		+0,19	+0,21	+13%

Die zugehörige *1-Äthyl-säure* scheidet sich aus wäßrigem Aceton als krystallinisches Pulver aus, das in lufttrocknem Zustand 1 Molekül Wasser enthält. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 94°.

0,0670 g Subst.: 7,5 ccm N (18°, 745 mm). — 0,0748 g Subst. verloren bei 90° 0,0055 g.

$C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2O$ Ber. N 12,4, H_2O 7,9 Gef. N 12,6, H_2O 7,4.

Die *wasserfreie* Säure schmilzt bei 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Wasser und Äther.

0,1038 g Subst.: 0,2415 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 0,0938 g Subst.: 11,1 ccm N (16°, 757,5 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 63,4, H 7,7, N 13,5 Gef. C 63,5, H 7,9, N 13,7.

Die isomere *2-Äthyl-säure* wurde nur als glasartige Masse gewonnen, die sich nicht umkrystallisieren ließ. Sie schmolz zwischen 43° und 49° und war in organischen Mitteln sehr leicht löslich. Eine völlige Reinigung gelang nicht.

0,1247 g Subst.: 14,15 ccm N (16°, 756,5 mm). — 0,1200 g Subst.: 5,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5, Molg. 208 Gef. N 13,1, Molg. 205.

1-Äthyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (128°). Farbloses, dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruch. Siedep.$_{10}$ 111—111,5°.

0,1000 g Subst.: 14,6 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 16,8.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, schuppigen Blättchen und schmilzt bei 136—137°. Leicht löslich in Methylalkohol. 20 ccm absoluten Äther lösen bei 34° 0,0346 g Pikrat.

2-Äthyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Aus der isomeren Säure. Siedep.$_{12}$ 110—110,5°. Das tiefgelbe Pikrat schmolz bei 105° und gab keine Depression mit einem Heidenreichschen Präparat vom Schmelzpunkt 101—102°. 20 ccm absol. Äther lösen bei 34° 0,0946 g Pikrat.

1- und 2-Benzyl 7-methyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure. Aus 27 g Methyl-hydroindazol-carbonsäureester, 19,7 g Benzylchlorid und 3,8 g Natrium in alkoholischer Lösung wurden 33,1 g = 86 Proc. d. Th. eines Produktes gewonnen, das unter 12 mm Druck von 215° bis 250° überging. Durch Verseifung und Wiederveresterung erhielt man 21 g *Ester* und 5,1 g *Säure.* Der *1-Benzyl-7-methyl-hydroindazol-3-carbonsäure-methylester* ist ein sehr zähes, schwach gelb gefärbtes Öl, das unter 11 mm Druck bei 242—246° siedet.

Digitized by Google

0,1163 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,0.

Die zugehörige *Säure* scheidet sich aus verd. Alkohol in rechtwinkligen, flachen, weißen Tafeln aus, die 1 Molekül Wasser enthalten und in der geschlossenen Kapillare bei 119—121° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Benzin.

0,0816 g Subst.: 0,1980 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,0581 g Subst.: 5,05 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$ Ber. C 66,6, H 7,0, N 9,7 Gef. C 66,2, H 6,9, N 9,8.

Die isomere *2-Benzyl-säure* krystallisiert aus verd. Alkohol in derben, weißen Krystallen, die bei 154—154,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzin.

0,0775 g Subst.: 7,05 ccm N (17°, 750 mm). — 0,1534 g Subst.: 5,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4, Molg. 270 Gef. N 10,4, Molg. 264.

1-Benzyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (120°). Schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl vom $Siedep._{11}$ 188—191°.

0,1046 g Subst.: 11,5 ccm (18°, 752 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,5.

2-Benzyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Diese Base war früher nur auf mühsamem Wege als zähflüssiges Öl gewonnen worden. Ein aus der Säure (154°) dargestelltes Präparat war dagegen ein dünnflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 189—190° siedete.

0,1012 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,4.

1- und *2-Phenyl-7-methyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.* a) 10 g Methyl-cyclohexanon-oxalester in 50 ccm Alkohol versetzte man mit 5,5 g Phenylhydrazin in *verd. Salzsäure.* Es trat starke Erwärmung ein und beim Schütteln schieden sich allmählich 5,5 g eines Öles ab, das unter 15 mm Druck zwischen 216° und 244° überging. Durch Verseifung und Rückveresterung wurden 4,7 g *Ester* und 0,2 g *Säure* gewonnen; das Öl bestand also fast ganz aus *1-Phenyl-derivat.* Aus der vom Öl abgetrennten alkoholischen Lösung erhielt man nach dem Verjagen des Alkohols ein Produkt, das bei gleicher Behandlung 2,7 g *Ester* und 3,4 g *Säure* lieferte. Im ganzen waren also 65 Proc. *1-Derivat* und 35 Proc. *2-Derivat* entstanden.

b) Bei einem analogen Versuch in *essigsaurer* Lösung wurde in einer Ausbeute von 87 Proc. d. Th. ein Gemisch von Estern erhalten, das die gleiche Zusammensetzung besaß, denn die Aufarbeitung ergab 64 Proc. *1-Derivat* und 36 Proc. *2-Derivat.*

Der *1-Phenyl-7-methyl-hydroindazol-3-carbonsäure-methylester* ist ein gelbliches, sehr zähflüssiges Öl und siedet unter 12 mm Druck bei 238—240°.

Digitized by Google

0,1009 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. 10,4.

Die freie *Säure* krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Tafeln, die bei 177—178° schmelzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Benzin, sehr schwer in Wasser.

0,1039 g Subst.: 10,05 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,9.

Die isomere *2-Phenyl-säure* kommt aus verdünntem Alkohol in rechtwinkligen Tafeln heraus, die anscheinend krystallwasserhaltig sind Nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 70—80° schmilzt die Substanz bei 180—181°. Ein Gemisch der beiden Säuren schmolz zwischen 140° und 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwer in Benzin und Wasser.

0,0411 g Subst.: 4,1 ccm N (20°, 745,5 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1.

1-Phenyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Diese, aus der Säure (177—178°) gewonnene Base lieferte in Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung ein *Perchlorat* vom Schmelzp. 215—216°. Der Siedepunkt wurde etwas höher gefunden als früher, nämlich bei 182° unter 12 mm, statt 175° unter 10 mm Druck.

2-Phenyl-7-methyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (180—181°). Siedep.$_{12}$ 188°. Liefert, wie gleichfalls schon früher festgestellt wurde, kein Perchlorat.

IV. Derivate des 4,6-Dimethyl-tetrahydro-indazols.

Bearbeitet von *J. Conrad.*

Die Ausbeute an *3,5-Dimethyl-cyclohexanon-1-oxalester-(2)* — aus den Komponenten und Natriumäthylat bei −10° — schwankte zwischen 55 und 68 Proc. d. Th. Der daraus mit Hydrazinhydrat gewonnene *4,6-Dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-äthylester* ist ein zähes Öl, das unter 12 mm Druck bei 197° siedet. Die freie *Säure* scheidet sich aus Eisessig als weißes, krystallinisches Pulver ab. Schmelzpunkt 269—270°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

0,1011 g Subst.: 13,4 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,6.

Der aus der reinen Säure durch Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure gewonnene *Methylester* war anfangs ein äußerst zähes Öl, das unter 12 mm bei 197° siedete, dann aber fest wurde. Aus Benzin (Siedep. 50—60°) fiel die Substanz als weißes, krystallines Pulver aus. Schmelzp. 90—91°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0767 g Subst.: 9,1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,5.

Digitized by Google

1,4,6- und *2,4,6-Trimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.* 28 g des eben beschriebenen Esters lieferten bei der Methylierung 26,7 g = 90 Proc. d. Th. eines Estergemisches, das unter 11 mm bei 180—210° siedete. Das durch Verseifung erhaltene Säuregemisch wurde 3mal je 8 Stunden mit der 10fachen Menge 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt bestand aus 19,5 g Ester und 3,7 g Säure; bei der Kondensation waren also 83 Proc. *1-Derivat* und 17 Proc. *2-Derivat* entstanden.

Der *1,4,6-Trimethyl-hydroindazol-3-carbonsäure-methylester* war anfangs ölig, wurde dann fest und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 73—75°. In organischen Mitteln leicht löslich.

0,1465 g Subst.: 16,2 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,5.

Die *freie Säure* scheidet sich aus Alkohol als farbloses, krystallines Pulver ab. Schmelzp. 176—177° Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

0,0753 g Subst.: 9,0 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,5.

Das isomere *2,4,6-Trimethyl-derivat* wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und gleichfalls als krystallines Pulver erhalten. Schmelzp. 179—180°. Misch-Schmelzp. 145—155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,0514 g Subst.: 6,0 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,5.

1,4,6-Trimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (176—177°). Leicht flüssiges Öl vom Siedep.$_{12}$ 125—126°. Das *Pikrat* krystallisiert in schwach grünlich-gelben Blättchen und schmilzt bei 175—176,5°. Es erwies sich als identisch mit dem Pikrat (173—175°), das früher als das Salz des 2,4,6-Trimethylderivates aufgefaßt worden war.

2,4,6-Trimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (180—181°). Siedep.$_{12}$ 122—123°. Das *Pikrat* schmolz bei 145—146° und gab mit dem vermeintlichen „1-Pikrat" (146—147°), das früher erhalten worden war, keine Depression.

Durch *Äthylierung* von 27 g Stammester, Verseifung und Rückveresterung erhielt man 18,1 g *Ester* und 3,5 g *Säure.* Der *1-Äthyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-methylester* fällt aus Leichtbenzin (Siedep. 50—60°) als weißes, krystallines Pulver aus, schmilzt bei 64,5—65,5 und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Siedep.$_{11}$ 188—189°.

0,0480 g Subst.: 5,1 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{13}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,9 Gef. N 12,1.

Die zugehörige *Säure* wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Weißes, krystallines Pulver vom Schmelzp. 141—141,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Wasser.

Digitized by Google

0,0859 g Subst.: 9,5 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,6.

Die isomere *2-Äthyl-säure* fällt in gleicher Form aus verdünntem Alkohol aus und schmilzt bei 145—146,5°. Misch-Schmelzp. 110—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

0,0648 g Subst.: 7,3 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,8.

1-Äthyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (141°). Der Siedepunkt wurde unter 11 mm Druck bei 126° gefunden; frühere Angabe: $Siedep._{13}$ 118—118,5°. Das *Pikrat* bildet rhombische Blättchen und schmilzt bei 137—138°. In Äther und Methylalkohol schwerer löslich als das Isomere. Identisch mit dem früheren vermeintlichen „2-Pikrat" vom Schmelzp. 139—141°.

0,0998 g Subst.: 13,7 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{11}H_{18}N_2$ Ber. N 15,7 Gef. 15,6.

2-Äthyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (146°). $Siedep._{11}$ 125°; frühere Angabe: $Siedep._{15}$ 121—123°. Das *Pikrat* kommt aus Methylalkohol in langen, rechteckigen Blättchen heraus. Schmelzpunkt 117—118°. Identisch mit den früheren vermeintlichen „1-Pikrat" vom Schmelzp. 114—115°.

Durch *Benzylierung* des Stammesters (40 g) und die übliche weitere Verarbeitung erhielt man schließlich 35 g *Ester* und 9 g *Säure.* Der *1-Benzyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-methylester* ging unter 11 mm Druck bei 242—243° über, erstarrte und wurde aus Benzin (Siedep. 70–80°) umkrystallisiert. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 112–113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Methylalkohol.

0,1154 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 9,4 Gef. N 9,4.

Die *freie Säure* krystallisiert aus 75-proc. Essigsäure in langen, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser.

0,1227 g Subst.: 10,8 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 9,9.

Die isomere *2-Benzyl-säure* wurde aus 80-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 159,5—160,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

0,0809 g Subst.: 7,0 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 9,8.

1-Benzyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (137° bis 138°). Dickflüssiges, wasserhelles Öl, das in guter Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung ($Siedep._{13}$ 191—192°) unter 10 mm Druck bei 188° siedete und kein Pikrat gab.

Digitized by Google

0,1335 g Subst.: 14,0 ccm N (20°, 746 mm).
$C_{16}H_{20}N_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,7.

2-Benzyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (160°). Die Base erwies sich durch Schmelz- und Siedepunkt als identisch mit dem bereits früher als 2-Benzyl-derivat aufgefaßten Präparat. Auch das *Pikrat* besaß den richtigen Schmelzp. 172°.

1- und *2-Phenyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.* Zu einer Lösung von 12 g Phenylhydrazin in verdünnter Salzsäure ließ man langsam 25 g Dimethyl-cyclohexanon-oxalester in 150 ccm Alkohol tropfen, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach 3—4 Stunden arbeitete man auf, erhielt 30 g Estergemisch und aus diesem durch Verseifung und Wiederveresterung 21,5 g *Ester* und 7,0 g *Säure.* Der *1-Phenyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure-methylester* ging unter 11 mm Druck bei 240° als zähes, gelbliches Öl über, wurde beim Verreiben mit Ligroin fest und ließ sich dann aus Petroläther umkrystallisieren. Feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 87—88°. In organischen Mitteln leicht löslich.

0,0819 g Subst.: 7,1 ccm N (15°, 755 mm).
$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,0.

Die zugehörige *Säure* krystallisiert aus Eisessig in feinen Nädelchen und schmilzt bei 192,5—193,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Eisessig.

0,1009 g Subst.: 9,1 ccm N (15°, 755 mm).
$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,4.

Auch die isomere *2-Phenyl-säure* wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Feine Nadeln, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie die des Isomeren.

0,0924 g Subst.: 8,3 ccm N (15°, 755 mm).
$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,4.

1-Phenyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (193°). Siedep.$_{10}$ 187°. Die Base schmolz, wie das frühere Präparat, bei 71—72°. Der Schmelzpunkt des *Perchlorats* wurde bei 183—184°, statt 177—178°, gefunden. Misch-Schmelzpunkt des alten u. des neuen Präparates: 182—184°.

2-Phenyl-4,6-dimethyl-tetrahydro-indazol. Aus der Säure (223°). Siedep.$_{10}$ 191°. Wie früher, blieb die Base ölig. Das *Perchlorat* schmolz bei 200—202° und gab mit dem früheren Präparat vom Schmelzp. 199—200° keine Depression.

V. Spektrochemisches Beobachtungmaterial.

Die folgende Tabelle entspricht in ihrer Anlage den früheren; die Dichten sind, wie immer auf den luftleeren Raum reduziert. Die erste Verbindung untersuchte Herr Ottens, die zweite und dritte Herr Heimke; alle übrigen Beobachtungsreihen sind von Herrn Conrad ausgeführt worden.

Digitized by Google

Tabelle

Tetrahydro-

Nr.	Substituenten	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t
1	1-Methyl	$C_8H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	136,12	20,3	1,0396	1,51423	1,51793	1,52673
2	1,5-Dimethyl . .	$C_9H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	150,13	18,3	1,0085	1,50309	1,50659	1,51488
3	1-Benzyl-5-methyl	$C_{15}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	226,16	18,2	1,0627	1,55627	1,56090	1,57205
4	1,7-Dimethyl . .	$C_9H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	150,13	20,2	1,0161	1,51074	1,51435	1,52313
5	1-Äthyl-7-methyl	$C_{10}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	164,15	17,7	1,0017	1,50528	1,50861	1,51700
6	2-Äthyl-7-methyl	$C_{10}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	164,15	17,0	0,9910	1,50363	1,50714	1,51571
7	1-Benzyl-7-methyl	$C_{15}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	226,16	21,1	1,0730	1,56090	1,56549	1,57712
8	2-Benzyl-7-methyl	$C_{15}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	226,16	21,1	1,0646	1,55828	1,56307	1,57485
9	1-Phenyl-7-methyl	$C_{14}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	212,15	21,9	1,0884	1,58043	1,58641	1,60167
10	2-Phenyl-7-methyl	$C_{14}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	212,15	21,4	1,0840	1,58846	1,59532	1,61325
11	1,4,6-Trimethyl	$C_{10}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	164,15	20,0	0,9930	1,49622	1,49963	1,50771
12	1-Äthyl-4,6-dimethyl	$C_{11}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle$	178,16	19,5	0,9692	1,49369	1,49699	1,50498
13	1-Benzyl-4,6-dimethyl	$C_{16}H_{20}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	240,18	20,5	1,0412	1,54855	1,55303	1,56392
14	2-Benzyl-4,6-dimethyl	$C_{16}H_{20}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	240,18	20,5	1,0395	1,54837	1,55285	1,56401

Über Aufbau und Spaltung quartärer Tetrahydro-indazoliumsalze;

von *K. v. Auwers, J. Conrad* und *A. Ernecke.*

Nach den übereinstimmenden Ergebnissen zahlreicher Versuche lagern die N-Alkyl-derivate von Pyrazolen, Imidazolen, Indazolen und Benzimidazolen Alkylhaloide in der Weise an, daß das neue Alkyl an das tertiäre Stickstoff-

Digitized by Google

IV.

indazole.

n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,53445	39,97	39,43	40,24	39,67	0,89	0,81	1,46	1,30	−0,54	−0,57	−0,08	−0,16	1
1,52324	44,58	44,01	44,85	44,27	0,96	0,87	1,57	1,48	−0,57	−0,58	−0,09	−0,09	2
1,58226	68,48	68,43	68,96	68,90	1,61	1,59	2,63	2,61	−0,05	−0,06	−0,02	−0,02	3
1,53066	44,58	44,24	44,85	44,51	0,96	0,91	1,57	1,45	−0,34	−0,34	−0,05	−0,12	4
1,52415	49,17	48,63	49,47	48,90	1,03	0,95	1,69	1,52	−0,54	−0,57	−0,08	−0,17	5
1,52304	49,17	49,02	49,47	49,31	1,03	0,99	1,69	1,58	−0,15	−0,16	−0,04	−0,11	6
1,58736	68,48	68,24	68,96	68,70	1,61	1,62	2,63	2,63	−0,24	−0,26	+0,01	±0,00	7
1,58517	68,48	68,52	68,96	69,00	1,61	1,66	2,63	2,69	+0,04	+0,04	+0,05	+0,06	8
—	63,88	64,91	64,34	65,45	1,54	1,92	2,51	—	+1,03	+1,11	+0,38	—	9
1,63035	63,88	65,91	64,34	66,53	1,54	2,24	2,51	3,75	+2,03	+2,19	+0,70	+1,24	10
1,51467	49,17	48,31	49,47	48,59	1,03	0,94	1,69	1,51	−0,86	−0,88	−0,09	−0,18	11
1,51174	53,77	53,49	54,09	53,79	1,10	1,03	1,80	1,65	−0,28	−0,30	−0,07	−0,15	12
1,57354	73,07	73,33	73,58	73,82	1,68	1,69	2,74	2,74	+0,26	+0,24	+0,01	±0,00	13
1,57370	73,07	73,43	73,58	73,92	1,68	1,72	2,74	2,78	+0,36	+0,34	+0,04	+0,04	14

atom tritt, in den entstehenden quartären Salzen also die Alkyle auf beide Stickstoffatome verteilt sind. Weiter ergab sich aus den Bildungsweisen und Isomerieverhältnissen dieser Salze, daß in ihnen das Halogenatom keinem bestimmten Stickstoffatom, sondern dem ganzen basischen Komplex zugeordnet ist. Für den Aufbau dieser Substanzen gilt also das allgemeine Schema

$$R^{N}_{NR'} + R''X \longrightarrow [R^{NR''}_{NR'}]X \longleftarrow R'X + R^{NR''}_{N}.$$

Diese Regel schien innerhalb der Gruppe der *Tetra-*

Digitized by Google

hydro-indazole gewisse Ausnahmen zu erleiden, denn auf Grund der damals für die einzelnen Vertreter dieser Körperklasse aufgestellten Formeln wurde man in verschiedenen Fällen zu dem Schluß gezwungen, daß der Anlagerungsprozeß auch zu Verbindungen führen könne, in denen beide Alkyle an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden seien.[1]) Es ergaben sich jedoch auch bei dieser Annahme, die an sich nur ein Notbehelf war, Schwierigkeiten, und so wurde nur ein Teil jener Beobachtungen an dieser Stelle veröffentlicht, und auch für diese eine Nachprüfung in Aussicht genommen.

Die Aufklärung aller Widersprüche ergab sich sofort, als man erkannte, daß in bestimmten Fällen die für einzelne 1- und 2-Alkyl-hydroindazole abgeleiteten Formeln miteinander zu vertauschen seien (vgl. die voranstehende Arbeit). Der Aufbau dieser Hydroindazoliumsalze weicht in keiner Weise von dem analoger Verbindungen ab; nur beim Abbau können atomistische Verschiebungen stattfinden, wie sie auch bei Pyrazoliumsalzen beobachtet worden sind.

Aufbau und Isomerieverhältnisse der Salze.

Auf die Einzelheiten der früheren Untersuchung einzugehen, ist nicht erforderlich; ihre Bestätigung oder Berichtigung ergibt sich aus den Synthesen der einzelnen Salze, über die im folgenden ein Überblick gegeben wird.

Derivate des Tetrahydro-indazols.[2])

Daß aus 1- und 2-*Methyl*-hydroindazol und *Methyl*-jodid das gleiche, bei 150—151° schmelzende *zweifach methylierte* Salz entsteht, wurde bestätigt; ebenso die Bildung eines *diäthylierten* Salzes vom Schmelzpunkt 98—99° aus 1- und 2-*Äthyl*-hydroindazol und *Äthyl*-jodid.

Das früher als 1-Äthyl-1-benzyl-hydroindazolium-jodid beschriebene Salz vom Schmelzp. 127—128° ist in Wirklichkeit das *1-Benzyl-2-äthyl*-derivat, denn es kann aus 1-*Benzyl*-hydroindazol und *Äthyl*-jodid, sowie aus der 2-*Äthyl*-base und *Benzyl*-jodid gewonnen werden. Entsprechend ist das vermeintliche 2,2-Äthyl-benzyl-derivat vom Schmelzp. 138—139° die 1-*Äthyl-2-benzyl*-Verbindung.

---

[1]) A. **434**, 292 ff. (1923). [2]) Vgl. A. **434**, 277 (1923).

Digitized by Google

Neu dargestellt wurde das 1,2-*Dibenzyl*-tetrahydro-indazol, das bei 153° schmilzt.

Derivate des 5-Methyl-tetrahydro-indazols.[1])

Das 1,2-*Dimethyl*-hydroindazolium-*bromid* konnte seinerzeit nur als Öl erhalten werden. Es wurde daher das entsprechende *Jodid* aus dem 2-Methyl-derivat und Methyl-jodid dargestellt. Dieses Salz ist eine feste Substanz vom Schmelzp. 137,5—138,5°.

Ob durch Anlagerung von *Äthyl*-jodid an die beiden N-*Äthyl*-derivate dasselbe Salz entsteht, war bei den früheren Versuchen zweifelhaft geblieben. Eine Wiederholung ergab, daß die Anlagerungsprodukte identisch sind. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als früher gefunden, nämlich bei 115—117°.

Neu dargestellt wurden aus dem 1- und dem 2-*Methyl*-derivat durch Anlagerung von *Äthyl*-jodid die quartäre 1-*Methyl-2-äthyl*-Verbindung vom Schmelzp. 84—86° und das 1-*Äthyl-2-methyl*-Isomere vom Schmelzp. 67—69°.

Aus dem 1-*Methyl*-derivat und *Benzyl*-jodid, sowie aus dem 2-*Benzyl*-derivat und *Methyl*-jodid wurde das gleiche *quartäre Jodid* vom Schmelzp. 139—140° erhalten. Das isomere 1-*Benzyl-2-methyl*-derivat aus der 2-*Methyl*-Verbindung und *Benzyl*-jodid schmilzt bei 175—176°. Hiervon abweichende Angaben in der Wittekindtschen Dissertation sind danach zu berichtigen.

Das an gleicher Stelle beschriebene Anlagerungsprodukt von *Benzyl*-jodid an das 2-*Äthyl*-derivat schmilzt bei 142—144°, statt 136° bis 139°, und ist die 1-*Benzyl-2-äthyl*-Verbindung. Das isomere 1-*Äthyl-2-benzyl*-derivat wurde aus der 1-*Äthyl*- bzw. 2-*Benzyl*-Verbindung durch Anlagerung von *Benzyl*- bzw. *Äthyl*-jodid gewonnen. Schmelzpunkt 167—168°.

Derivate des 7-Methyl-tetrahydro-indazols.[2])

Das 1- und das 2-*Methyl*-derivat lieferten mit *Methyl*-jodid ein krystallisiertes *Salz* vom Schmelzp. 121—123°; das 1- und 2-*Äthyl*-derivat mit *Äthyl*-jodid ein öliges *Salz*. Die früher als „Jodmethylat des 2-Äthyl-7-methyl-hydroindazols" beschriebene Verbindung vom Schmelzp. 102—103° ist in Wirklichkeit das quartäre 1-*Äthyl-2-methyl*-derivat.

Die früheren Angaben über die quartären Methyl-benzyl-Verbindungen sind folgendermaßen zu berichtigen: Der Körper vom Schmelzp. 175° entsteht, wie angegeben, aus dem 2-*Benzyl*-derivat und *Methyl*-jodid, sowie aus dem 1-, *nicht* 2-, *Methyl*-derivat und *Benzyl*-

---

[1]) Vgl. W. Wittekindt, Dissert. Marburg 1923.

[2]) Vgl. A. **434**, 277 (1923).

Digitized by Google

jodid, ist also das 1-*Methyl*-2-*benzyl*-derivat. Die isomere 1-*Benzyl*-2-*methyl*-Verbindung entstand in entsprechender Weise aus den beiden Paaren von Komponenten, blieb aber ölig.

Derivate des 4,6-Dimethyl-tetrahydro-indazols.[1])

Das früher nur als Öl gewonnene 1,2,4,6-*Tetramethyl-hydroindazolium*-jodid wurde aus beiden isomeren N-*Methyl*-Verbindungen und *Methyl*-jodid in krystallisierter Form erhalten. Schmelzp. 155—156°.

Das 1-*Methyl*-2-*äthyl*-derivat, aus der 1-*Methyl*-Verbindung und *Äthyl*-jodid, blieb, wie früher, ein Öl. Dagegen konnte das bisher gleichfalls nur als Öl bekannte 1-*Äthyl*-2-*methyl*-derivat, aus dem 1-*Äthyl*-derivat und *Methyl*-jodid, nunmehr als krystallisiertes Salz vom Schmelzpunkt 116—118° gewonnen werden.

Bestätigt wurden Formel und Schmelzpunkt (119,5—120,5°) des seinerzeit aus dem 1-*Benzyl*-derivat und *Methyl*-jodid erhaltenen *Salzes*, das außerdem auch aus der 2-*Methyl*-Verbindung und *Benzyl*-jodid dargestellt wurde. Das isomere 1-*Methyl*-2-*benzyl*-derivat, auf beide mögliche Weisen gewonnen, blieb dagegen, wie früher, ein zähes Öl.

Spaltung der Salze.

Sämtliche quartäre Jodide von der allgemeinen Formel $R^{N.CH_3}_{N.CH_3}|J$ lieferten bei hoher Temperatur unter Abspaltung von Methyl-jodid *Gemische von 1-* und *2-Derivat.* In manchen Fällen entstanden die beiden Isomeren in ungefähr gleicher Menge, in anderen überwog die 2-Verbindung. Ähnliches wurde für die Substanzen vom Typus $R^{N.C_2H_5}_{N.C_2H_5}|J$ festgestellt, und auch das einzige zweifach *benzylierte* Salz, das in dieser Beziehung untersucht wurde, das Derivat des einfachsten Tetrahydro-indazols, zerfiel gleichfalls nach beiden Richtungen.

In diesem Verhalten ähneln diese Verbindungen den entsprechenden quartären Salzen aus einfachen Pyrazolbasen, bei deren Zerfall gleichfalls Gemische der isomeren N-Derivate entstehen.[2]) Andererseits erinnert die in manchen Fällen beobachtete festere Bindung des Alkyls am 1-Stickstoff an die Indazoliumsalze, nur daß bei diesen der Unterschied der Haftfestigkeit an den beiden Stickstoffatomen viel stärker ausgeprägt ist, denn bei Gleichheit der Sub-

[1]) Vgl. L. Frhr. v. Sass, Dissert. Marburg 1924.

[2]) Vgl. B. **59**, 1290 f. (1926).

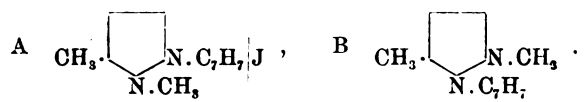
Digitized by Google

stituenten wird meist nur der am 2-Stickstoff haftende abgespaltet; nur ausnahmsweise löst sich in einem geringem Teil der Moleküle statt seiner der 1-Substituent ab.[1])

Im Einklang mit früheren Beobachtungen steht die Tatsache, daß aus Substanzen mit ungleichen Substituenten vorzugsweise das von geringerem Affinitätsverbrauch abgespaltet wird. Besonders deutlich tritt dies, wie in anderen Körpergruppen, bei den *Benzyl*-derivaten zutage. Befindet sich Benzyl neben *Methyl* oder *Äthyl*, so tritt es bei der Zersetzung der Salze allein aus, gleichgültig ob es sich in 1- oder 2-Stellung befand. Genau so verhalten sich die gemischten Benzyl-alkyl-Salze der einfachen Pyrazole, während bei den Indazoliumsalzen wegen des sehr viel stärkeren Bindevermögens des 1-Stickstoffs an ihm haftendes Benzyl zum größeren oder geringeren Teil erhalten bleiben kann.

Daß die Haftfestigkeit des *Methyls* am Stickstoff im Vergleich zu der des *Äthyls* über Erwarten gering ist, wurde auch bei diesen Hydroindazoliumsalzen erneut festgestellt. Aus manchen Methyl-äthyl-Verbindungen wurde so gut wie ausschließlich Methyl abgespaltet; in anderen Fällen überwog dieser Vorgang jedenfalls den anderen. Dabei machte es wenig Unterschied, welches der beiden Radikale an das erste oder an das zweite Stickstoffatom gebunden war.

Am meisten Interesse verdienen die *Wanderungen von Alkylen*, die bei manchen Spaltungen nachgewiesen werden konnten. Bei den nicht hydrierten Indazoliumsalzen ist bis jetzt nichts derartiges beobachtet worden. Dagegen wurde seinerzeit festgestellt, daß die beiden Verbindungen A und B bei ihrer Zersetzung Gemische der Basen C und D liefern:



[1]) Vgl. B. 58, 1362 f. (1925).

Digitized by Google

C , D ,

daß also beidemal in einem Teil der Moleküle Methyl von einem zum anderen Stickstoffatom wandert.[1])

In geringem Ausmaß wurde die gleiche Erscheinung bei der Spaltung des 1-Benzyl-2,7-dimethyl-hydroindazoliumjodids beobachtet, denn neben dem normalerweise zu erwartenden 2,7-Dimethyl-derivat entstand — allerdings nur in geringer Menge — die 1,7-Verbindung.

Sehr viel deutlicher war der Vorgang bei gewissen Salzen, die sich vom 4,6-Dimethyl-hydroindazol ableiten.

Im Fall des N_1-Methyl-N_2-Benzyl-Derivates ist der Reaktionsverlauf einheitlich, denn das lockerer gebundene *Benzyl* wird abgespaltet, und das *Methyl* hat keinen Anlaß zu wandern, da es sich in der begünstigten Stellung befindet. Aus dem Isomeren, in dem die beiden Alkylgruppen vertauscht sind, tritt auch *Benzyl* allein aus, aber in etwa der Hälfte der Moleküle findet Umlagerung statt, da *Methyl* aus der weniger begünstigten 2-Stellung zum 1-Stickstoff strebt.

Aus der 1-Methyl-2-Äthyl-Verbindung wird z. T. *Methyl*, z. T. *Äthyl* abgespaltet; das erste trotz seiner 1-Stellung, weil es das Radikal von geringerer Haftfestigkeit am Stickstoff ist; das zweite, weil es sich an ungünstiger Stelle befindet. Bemerkenswert ist, daß in einem Teil des Materials das *Äthyl* bei seiner Loslösung vom Stickstoff nicht aus dem Molekül ausgetreten, sondern zum Nachbarstickstoffatom gewandert ist, denn bei den quartären Salzen der einfachen Pyrazole hat man bisher diese Verschiebung nur beim Methyl, nicht aber bei dem fester haftenden Äthyl, festgestellt.

Beim 1-Äthyl-2-Methyl-Derivat findet man die gleiche Wanderung des *Methyls*; vermutlich war in einem Teil des Materials Methyl an seinem Platz geblieben, doch konnte dies nicht mit völliger Sicherheit festgestellt werden. Etwas

[1]) B. 59, 1290 (1926).

Digitized by Google

auffällig ist, daß die Abspaltung von Äthyl aus begünstigter Stellung in verhältnismäßig großem Ausmaß stattgefunden hat. Man muß jedoch bedenken, daß die Trennung der einzelnen Spaltprodukte nicht restlos durchgeführt werden konnte, und überdies unwillkürliche Verschiedenheiten in der Durchführung der Versuche das Ergebnis beeinflussen können.

Im ganzen stimmen die Erfahrungen, die man über Haftfestigkeit und Wanderfähigkeit von Alkylen in den Gruppen der Indazole, Pyrazole und Tetrahydro-indazole gesammelt hat, gut zusammen, doch macht sich dabei die Eigenart jeder Gruppe in bestimmter Weise geltend.

Experimentelles.

Zur *Darstellung der quartären Salze* erhitzte man die Komponenten, meist in äquimolekularen Mengen, 3—12 Stunden im Rohr auf 100°, nahm die Reaktionsprodukte, mochten sie fest oder ölig sein, in absolutem Alkohol auf und fällte mit trocknem Äther. Feste Körper wurden darauf aus absolutem Alkohol mit oder ohne Zusatz von Äther umkrystallisiert. Blieb das Salz ölig, so löste man es in Wasser, entfernte alle Beimengungen durch Äther, dampfte alsdann die Lösung unter gelegentlichem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad ein und trocknete den Rückstand im Vakuumexsiccator.

Nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen finden sich in den Dissertationen[1]); hier soll im wesentlichen nur das analytische Material, soweit es noch nicht veröffentlicht worden ist, mitgeteilt werden. Auch werden der Kürze halber hier nur die Formeln, nicht die umständlichen Namen der Substanzen gegeben.

$C_7H_9.N^1(C_7H_7)N^2(C_7H_7)J$. Weißes Krystallpulver. Schmelzp. 153°.

0,0962 g Subst.: 2,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.[2])

$C_{21}H_{23}N_2J$ Ber. J 29,5 Gef. J 29,0.

$C_7H_9.N^1(C_7H_7)N^2(C_2H_5)J$. Hellgelbes Pulver. Schmelzp. 125—127°.

0,2490 g Subst.: 6,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,2.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(CH_3)Br$. Öl.

0,1834 g Subst.: 0,1398 g AgBr.[3])

$C_{10}H_{17}N_2Br$ Ber. Br 32,6 Gef. Br 32,4.

[1]) A. Ernecke, Marburg 1927; J. Conrad, Marburg 1928.

[2]) Analyse von Frl. L. Koch.

[3]) Analyse von Hrn. W. Wittekindt.

Digitized by Google

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(CH_3)J$. Farblose Prismen. Schmelzp. 137,5° bis 138,5°.

0,1002 g Subst.: 3,41 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{17}N_2J$ Ber. J 43,5 Gef. J 43,2.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(C_2H_5)J$, Hellgelbes Pulver. Schmelzp. 84° bis 86°.

0,1070 g Subst.: 3,50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{19}N_2J$ Ber. J 41,5 Gef. J 41,5.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$. Weißes Pulver. Schmelzp. 67—69°.

0,1843 g Subst.: 5,95 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{19}N_2J$ Ber. J 41,5 Gef. J 41,0.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(C_2H_5)N^2(C_2H_5)J$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 115—117°.

0,0821 g Subst.: 0,0601 g AgJ.[1])

$C_{12}H_{21}N_2J$ Ber. J 39,7 Gef. J 39,6.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(C_7H_7)J$. Weißes Pulver. Schmelzp. 139° bis 140°.

0,0903 g Subst.: 2,45 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,4.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(C_7H_7).N^2(CH_3)J$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 175—176°.

0,1136 g Subst.: 0,0721 g AgJ.[1])

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,3.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(C_2H_5)N^2(C_7H_7)J$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 167—168°.

0,1648 g Subst.: 0,1002 g AgJ.[1])

$C_{17}H_{23}N_2J$ Ber. J 33,2 Gef. J 32,9.

$(CH_3)^5.C_7H_8.N^1(C_7H_7)N^2(C_2H_5)J$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 142—144°.

0,1080 g Subst.: 0,0659 g AgJ.[1])

$C_{17}H_{23}N_2J$ Ber. J 33,2 Gef. J 33,0.

$(CH_3)^7.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(CH_3)J$. Weißes Pulver, das sich rasch an der Luft braun färbt. Schmelzp. 121—123°.

0,0801 g Subst.: 2,73 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{17}N_2J$ Ber. J 43,5 Gef. J 43,3.

$(CH_3)^7.C_7H_8.N^1(C_2H_5)N^2(C_2H_5)J$. Schwach gelb gefärbtes Öl. Nicht ganz rein.

0,1124 g Subst.: 3,41 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{21}N_2J$ Ber. J 39,7 Gef. J 38,5.

[1]) Analyse von Hrn. W. Wittekindt.

Digitized by Google

$(CH_3)^7.C_7H_8.N^1(CH_3)N^2(C_7H_7)J$. Aus 1,7-Dimethyl-derivat und Benzyljodid. Identisch mit dem früher beschriebenen Jodmethylat des 2-Benzyl-derivates. Schmelzp. 175°.

0,1001 g Subst.: 2,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,5.

$(CH_3)^7.C_7H_8.N^1(C_7H_7)N^2(CH_3)J$. Schwach gelb gefärbtes, zähes Produkt. Nicht ganz rein.

0,1264 g Subst.: 3,34 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 33,5.

$(CH_3)^{4\frac{1}{2}.6}.C_7H_7.N^1(CH_3)N^2(CH_3)J$. Weißes Pulver. Schmelzp. 155° bis 156°.

0,1011 g Subst.: 3,28 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{19}N_2J$ Ber. J 41,5 Gef. J 41,2.

$(CH_3)^{4\frac{1}{2}.6}.C_7H_7.N^1(CH_3)N^2(C_2H_5)J$. Rötlichgelbes, zähes Öl.

0,2172 g Subst.: 6,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{21}N_2J$ Ber. J 39,7 Gef. J 38,6.

$(CH_3)^{4\frac{1}{2}.6}.C_7H_7.N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$. Weiße, schuppige Krystalle. Schmelzpunkt 116—118°.

0,1548 g Subst.: 4,85 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{21}N_2J$ Ber. J 39,7 Gef. J 39,8.

$(CH_3)^{4\frac{1}{2}.6}.C_7H_7.N^1(CH_3)N^2(C_7H_7)J$. Sehr zähes, gelbliches Öl.

0,1825 g Subst.: 4,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{23}N_2J$ Ber. J 33,2 Gef. J 33,4.

$(CH_3)^{4\frac{1}{2}.6}.C_7H_7.N^1(C_7H_7)N^2(CH_3)J$. Der bereits früher aus 1-Benzyl-derivat und Methyl-jodid gewonnene Körper wurde noch aus 2-Methyl-derivat und Benzyl-jodid dargestellt. Beide Präparate waren weiße Pulver vom Schmelzp. 119,5—120,5°.

0,0963 g Subst,: 2,5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.[1])

$C_{17}H_{23}N_2J$ Ber. J 33,2 Gef. J 32,9.

Zur *Spaltung* erhitzte man die quartären Salze im Vakuum über ihren Schmelzpunkt, destillierte die Spaltbasen über, bestimmte ihr Gewicht und versetzte sie in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure. War die Spaltung nur nach einer Richtung verlaufen, so war das erhaltene Pikrat entweder sofort oder nach einmaligem Umkrystallisieren schmelzpunktsrein. Waren verschiedene Basen entstanden, so konnte das Pikratgemisch durch Umkrystallisieren aus passenden Lösungsmitteln zerlegt werden; da die zwischen den Endfraktionen übrig bleibende Mischfraktion in der Regel nicht bedeutend war, konnte das Mengenverhältnis der Spaltbasen mit leidlicher Sicherheit bestimmt werden. Die Identität der einzelnen Pikrate

[1]) Analyse von Hrn. Frhr. v. Sass.

Digitized by Google

wurde stets durch Mischschmelzpunkte mit reinen Präparaten festgestellt.

Alle Einzelheiten dieser Versuche sind aus den verschiedenen Dissertationen zu ersehen. Hier möge es genügen, die Durchführung der oben zuletzt aufgeführten beiden Versuche zu beschreiben, weil die Spaltung der betreffenden quartären Salze von besonderem theoretischen Interesse ist, und beide Versuche gute Beispiele für die Aufarbeitung derartiger Gemische von Spaltungsprodukten sind.

a) Durch Zersetzung der Verbindung

$$(CH_3)^{4,6}_{2}.C_7H_7.N^1(CH_3)N^2(C_2H_5)J$$

hatte man 0,7 g Basengemisch erhalten, die bei der fraktionierten Fällung mit 0,95 g Pikrinsäure in ätherischer Lösung folgende Niederschläge lieferten: I. 0,27 g (155—165°). II. 0,12 g (133—145°). III. 0,33 g (100—107°). IV. 0,02 g (115—117°). V. 0,18 g (111—113°). Zusammen: 0,92 g Pikrat. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden schließlich folgende 3 Proben erhalten:

I. 173—175°.	Reines 1-Methyl-derivat 176—177°.
	Mischschmelzp. 174—175,5°.
II. 135—137°.	Reines 1-Äthyl-derivat 138°.
	Mischschmelzp. 135—137°.
III. 114—118°.	Reines 2-Äthyl-derivat 117—118°.
	Mischschmelzp. 114—117,5°.

Die Gewichte der 3 Fraktionen verhielten sich wie 2 : 1 : 3.

b) Das Reaktionsgemisch, das bei der Spaltung des Körpers $(CH_3)^{4,6}_{2}.C_7H_7.N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$ entstanden war, gab mit Pikrinsäure nacheinander folgende Fällungen: I. 0,25 g (162—166°) II. 0,10 g (150—160°). III. 0,20 g (134—135°). IV. 0,15 g (117—135°). V. 0,05 g (117—125°). Zur weiteren Zerlegung wurde wiederum aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt zwei scharf bei 175—176° und bei 136—138° schmelzende Fraktionen, die sich durch diese Schmelzpunkte, sowie die Mischschmelzpunkte mit Vergleichspräparaten als reines 1-*Methyl*- und reines 1-*Äthyl*-derivat erwiesen. Eine dritte Fraktion konnte nicht völlig gereinigt werden, denn der Schmelzpunkt blieb unscharf bei 123—131°. Seiner Löslichkeit nach mußte das Pikrat zu einem 2-Alkyl-derivat gehören. Reines 2-Methyl-pikrat schmilzt bei 145—146°, die entsprechende Äthyl-Verbindung bei 117° bis 118°. Ein Gemisch des fraglichen Produktes mit der ersten Verbindung schmolz zwischen 133° und 141°, zeigte also keine Schmelzpunktsdepression. Es ist danach anzunehmen, daß diese Fraktion im wentlichen aus 2-*Methyl*-derivat bestand. Das Mengenverhältnis der 3 Pikrate war wie 3 : 3 : 1.

(Abgeschlossen am 19. Februar 1929.)

Digitized by Google

EINBANDDECKEN

für den Jahrgang 1928 bitten wir jetzt zu bestellen:

Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharm. Gesellschaft	M. 2.–
Chemische Industrie	M. 3.–
Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht	M. 2.50
Korrosion und Metallschutz (Halbleinen-Einbanddecke)	M. 2.50
Liebigs Annalen der Chemie	
Eine Decke für je einen Band	M. 2.20
Eine Decke für je zwei Bände	M. 2.20
Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker	
Teil A: **Zeitschrift für angewandte Chemie**	
Eine Decke für den ganzen Jahrgang	M. 3.–
Zwei Decken für je ein Semester	M. 3.–
Teil B: **Die Chemische Fabrik**	
Eine Decke für den ganzen Jahrgang	M. 3.–
Zwei Decken für je ein Semester	M. 3.–
Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie	M. 3.–
Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Ausgabe A	
Eine Decke für je einen Band	M. 2.40
Eine Decke für je zwei Bände	M. 2.40
Dass., Ausgabe B	M. 2.40

(Die Preise verstehen sich einschließlich Porto und Verpackung)

VERLAG CHEMIE
G·M·B·H
CORNELIUS-STR. 3
BERLIN W10

Die Einbanddecken sind, ausgenommen »K. u. M.«, in Ganzleinen hergestellt.

Einbanddecken für die früheren Jahrgänge zum gleichen Preis, soweit lieferbar.

*

Wir bitten bei Bestellung um gleichzeitige Einzahlung des Betrages (in Deutschland auf Postscheckkonto Verlag Chemie, Berlin Nr. 15275).

Digitized by Google

Die Zeitschrift für den Agrikultur-Chemiker

Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde

Herausgegeben von

Prof. Dr. O. Lemmermann und **Prof. Dr. P. Ehrenberg**

8. Jahrgang, 1929

Pflanzenphysiologie und Bodenkunde sind die beiden Grundpfeiler der modernen Agrikulturchemie. Der Sammelpunkt für die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung der führenden Agrikulturchemiker und Landwirte aller Länder ist die obige Zeitschrift in ihrem Teil A. Die praktische Auswertung der wissenschaftlichen Errungenschaften bietet Teil B. Der Referatenteil gibt ferner eine Übersicht über alle in Frage kommenden Arbeiten aus in- und ausländischen Zeitschriften.

A. Wissenschaftl. Teil: Jährlich ca. 2 Bände à 6 Hefte. Preis pro Band M. 18.—, Ausland M. 19.— (postfrei).

B. Wirtschaftl.-praktischer Teil: Jährlich 12 Hefte. Jahresbezugspreis M. 15.—, Ausland M. 16.— (postfrei).

Probenummern kostenlos.

*

Vollständige Reihe der bisher erschienenen Bände

(Nur noch wenige Exemplare vorhanden)

A. Wissenschaftlicher Teil, Band 1—12

B. Wirtschaftl.-prakt. Teil, Jahrg. 1—7 = 1922—1928

Preis M. 320.—

(einschließlich Zusendung)

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstr. 3., **Berlin W 10**

Postscheckkonto Verlag Chemie, Berlin, Nr. 15275

Digitized by Google

Über nichtgerbende Substanzen des Extraktes aus dem Wurzelstock des Badans (Saxifraga crassifolia). I. Bergenin;

von *A. E. Tschitschibabin*, *A. W. Kirssanow*, *A. J. Korolew* und *N. N. Woroschzow jun.*

[Aus dem Laboratorium für Untersuchung von Arzneipflanzen der Kommission für Forschung der erzeugenden Naturkräfte an der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.]

(Eingelaufen am 13. Februar 1929.)

Im Jahre 1880 fanden Garreau und Machelart[1]) unter dem Extraktivstoffen aus den Wurzelstöcken von verschiedenen Saxifraga-Arten, außer Gerbstoffen und Stärke, „ein völlig neues Produkt", welchem sie den Namen „Bergenin" gaben. Nach Entfernen des „Tannins" aus dem Wurzelstock durch dessen Bearbeiten mit wäßrigem Äther extrahierten die Verfasser den Rückstand mit siedendem 90-proc. Alkohol; die alkoholische Lösung scheidet nach dem Einengen das krystallinische Bergenin aus. Gemäß Garreau und Machelart stellt das Bergenin Krystalle (Tetraeder) von bitterem Geschmack vor, die bei 140° unter Verlust eines Äquivalentes Wasser schmelzen. Durch Umlösen aus Wasser kann die wasserhaltige Verbindung wiedererhalten werden. Diese Krystalle sind schwer löslich in kaltem Wasser (1:830) und kaltem Alkohol (1:167); in heißem Wasser und heißem Alkohol lösen sie sich viel besser. Die wäßrigen Lösungen des Bergenins reagieren schwach sauer auf Lackmus und reduzieren Fehling'sche Lösung (die Bedingungen, unter welchen diese Reaktion stattfindet, sind von den Verfassern nicht genau beschrieben). Das Bergenin bleibt unverändert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie unter dem Einfluß der Diastase und anderer Enzyme. Das Bergenin gibt lösliche Salze mit Kalium- und Bariumhydroxyd; mit Bleiacetat gibt es das in Wasser unlösliche, im Überschuß des Reagenses aber sich auflösende Bleisalz.

[1]) C. r. **91**, 942 (1880).

Digitized by Google

Die Analysenresultate des Bergenins und seines Bleisalzes führten Garreau und Machelart zur Formel $C_6H_8O_4$.

Das Bergenin besitzt antipyretische Wirkung, und deshalb haben Garreau und Machelart den Vorschlag gemacht, Saxifraga sibirica (Bergenia sibirica) und Saxifraga cardifolia zu kultivieren. Die Verfasser geben an, daß Saxifraga crassifolia (die Pflanze, die unter dem Namen Badan bekannt ist), noch mehr vom Bergenin enthält, doch ist das Wachstum der letztern Pflanze ein bedeutend längeres, als das der beiden früher genannten.

Im Jahre 1881 unterwarf Morelle[1]) das Bergenin aus Saxifraga sibirica einer neuen Untersuchung. Morelle extrahierte frische Wurzelstöcke dieser Pflanze mit Wasser bei 80°. Nach dem Entfernen des Gerbstoffes durch Fällung mit Bleiacetat und des Bleiüberschusses — mit Schwefelwasserstoff, wurde das Filtrat eingedampft, und dann krystallisierte das Bergenin in Prismen mit den Ecken 91°15′ aus, die unter dem Winkel 126°28′ abgestumpft sind. Die Substanz schmilzt bei 130° in ihrem Krystallwasser, erstarrt wieder und schmilzt dann zum zweiten Male bei 230° unter Zersetzung; das Bergenin dreht die Polarisationsebene nach links und zwar $[\alpha]_D = -51°36'$.

Auf Grund seiner Analysen, deren Resultate denen von Garreau und Machelart sehr nahe liegen, schrieb Morelle dem Bergenin die Formel $C_4H_6O_3$ zu, doch war er der Meinung, daß das Molekulargewicht des Bergenins, aller Wahrscheinlichkeit nach, das doppelte sei, da beim Erwärmen ein Mol Wasser entsprechend der verdoppelten Formel verloren wird. Daher gibt Morelle dem wasserfreien Bergenin die Formel $C_8H_{10}O_5$.

Morelle hielt die von ihm erhaltene Substanz für einen fünfwertigen Alkohol, da er durch Acetylieren derselben unter verschiedenen Bedingungen mehrere Substanzen erhielt, wobei er dem höchsten Acetylierungsprodukt,

---

[1]) C. r. 93, 646 (1881); Der Verfasser gibt an, daß das Bergenin schon im Jahre 1850 von Garreau entdeckt wurde, doch gelang es uns nicht, die entsprechende Arbeit zu finden.

Digitized by Google

welches durch 12stündiges Erwärmen des Bergenins mit Essigsäureanhydrid bei 280° (!) erhalten wurde, die Zusammensetzung des Pentaacetylderivates zuschrieb. Deshalb machte Morelle den Vorschlag, das Bergenin, analog dem Quercit, „Bergenit" zu benennen.

Im Jahre 1921 bei der Untersuchung des Badan-Extraktes schied G. G. Powarnin[1]), ohne Kenntnis der französischen Arbeit, daraus wiederum das Bergenin ab. Er fand den Schmelzpunkt bei 139—141° und gab an, daß der Stoff ammoniakalische Silberoxydlösung reduziert. Die Resultate der Analyse führten ihn zur Formel $(C_{14}H_{16}O_{10})_n$. Dabei sprach Powarnin die Vermutung aus, daß die Substanz ein Glucosid irgendeiner aromatischen Säure, Lacton- oder Aldehydsäure vorstellt.

Im Jahre 1926 wandte sich Powarnin an einen von uns mit dem Vorschlag, die chemische Untersuchung der Extraktstoffe von Badan zu übernehmen, wobei er einige noch nicht veröffentlichte Ergebnisse mitteilte.

Die Untersuchung von Badan-Wurzelstöcken führte Powarnin mit kaltem Alkohol aus; aus dem Extrakt wurde der Alkohol abdestilliert, bis der Rückstand einen dicken Sirup bildete. Nach dem Versetzen des letzteren mit einem halben Volum Aceton fällt ein roher Zucker aus und bei längerem Stehen des Filtrates krystallisiert das rohe Bergenin. Der Zucker wird durch Kochen mit Aceton vom beigemischten, darin löslichen Bergenin getrennt. Powarnin nahm an, daß es Rohrzucker sei, obschon er angibt, daß der Zucker mit Phenylhydrazin eine Fällung gibt. Von uns wurde später bewiesen, daß es in der Tat Rohrzucker ist, welcher in reinem Zustande Fehlingsche Lösung nicht reduziert und keine Fällung mit Phenylhydrazin gibt.

In seiner Privatmitteilung gibt Powarnin als Schmelzpunkt des wasserhaltigen Bergenin 135—137° unter Verlust von Wasser (oder CO_2) an; bei höherer Temperatur erstarrt die Substanz wieder und schmilzt zum zweitenmal bei 234°. Von den von Powarnin uns mitgeteilten quali-

[1]) Anzeiger der Hauptverwaltung der Lederindustrie (russ.) Nr. 13, S. 13 (1921).

Digitized by Google

tativen Reaktionen des Bergenins (wie es scheint, waren einige von ihm angegebene Reaktionen durch nicht völlige Reinheit der Substanz bedingt) sind folgende von uns bestätigt; mit $FeCl_3$ — violette Färbung, mit Phenylhydrazin — keine Fällung, mit Phenolphtalein und Methylorange — neutrale Reaktion, mit KJ und J_2 — kein Niederschlag.

Wir begannen unverzüglich mit der Untersuchung der von Powarnin uns übergebenen Substanzen und erhielten Ende des Jahres 1927 schon eine ganze Reihe von Versuchsresultaten in bezug auf die Zusammensetzung und die Struktur des Bergenins. Zu dieser Zeit erschien die Abhandlung von W. Ssadikow und P. Gutner[1]) über das Bergenin.

In dieser Abhandlung findet sich keine Erwähnung der Arbeit von Powarnin, die wie es scheint, den Verfassern unbekannt geblieben war. Außerdem enthält die Abhandlung von Ssadikow und Gutner neben wenigen richtigen und einigen falschen Ergebnissen eine große Menge von völlig unbegründeten, zum Teil ihren eigenen experimentellen Ergebnissen widersprechenden Schlußfolgerungen. Diese Schlußfolgerungen stehen in durchgreifendem Widerspruch zu dem damals schon bedeutenden von uns gewonnenen experimentellen Tatsachenmaterial. Unter solchen Verhältnissen hielten wir es für das beste, ohne Rücksicht auf die Abhandlung von Ssadikow und Gutner unsere Versuche fortzusetzen. Doch zwingt uns das Erscheinen dieser Abhandlung in der zitierten Zeitschrift eine kurze Kritik der Arbeit zu geben.

Obwohl die Angaben über die Schmelzpunktserscheinungen von Ssadikow und Gutner mit denen der angeführten Autoren im wesentlichen übereinstimmen, halten Ssadikow und Gutner den Bergenit von Morelle für eine von ihrem Bergenin verschiedene Substanz. Sie begründen ihre Meinung auf den Unterschied in den krystallographischen Messungen der beiden Präparate, welche aber zu unvollständig und deswegen ungenügend für einen solchen Schluß sind, und

[1]) Bio. Z. **190**, 340 (1927).

Digitized by Google

auf ihre eigene falsche Beobachtung, gemäß welcher das Bergenin die Polarisationsebene rechts drehen soll, während Morelle für seinen „Bergenit" Linksdrehung angibt. Die absoluten Größen des Drehvermögens bei Morelle und bei Ssadikow und Gutner sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Zuerst glaubten wir, daß es sich hier um verschiedene Antipoden handele. Jetzt aber sind wir völlig überzeugt, daß die Sache ganz einfach und lediglich durch einen Fehler der Verfasser bedingt ist, da das Bergenin aus Badan links dreht.

Außerdem aber schreiben Ssadikow und Gutner dem Bergenit eine ganz bestimmte Struktur zu und zwar eine ganz verschiedene von der, welche sie dem Bergenin geben. Die beiden Formeln sind im gleichen Maße phantastisch und die Überlegungen, die die Verfasser zur Unterstützung ihrer Formel anführen, sind kaum einer Diskussion wert.

Wir müssen aber bemerken, daß die Abhandlung von Ssadikow und Gutner auch richtige experimentelle Daten enthält. Als solche kann man die Analysenresultate des Bergenins und seines Acetylderivates, die Molekulargewichtsbestimmungen des Bergenins und die experimentellen Resultate der Methoxylbestimmung im Bergenin anführen. Doch ziehen die Verfasser auch aus den richtigen Zahlen unrichtige Schlüsse.

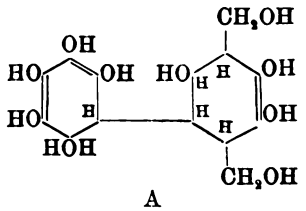
1. Aus den Resultaten von sechs Verbrennungen, die ziemlich gut übereinstimmende Zahlen gaben (C von 48,50 bis 48,80 Proc.; H von 5,26 bis 5,80 Proc. und im Mittel C 48,61 Proc.; H 5,57 Proc.), leiten die Verfasser für das Bergenin die Formel $C_{14}H_{20}O_{10}$ (C 48,28 Proc.; H 5,74 Proc.), anstatt der richtigen $C_{14}H_{18}O_{10}$ (C 48,55; H 5,20) ab.

2. Die Methoxylbestimmung ergab einen Methoxylgehalt von 9,30 Proc. Auf Grund eines Fehlers in der Berechnung glauben die Verfasser, daß dieser Wert zwei Methoxylgruppen entspreche, während in der Tat für *eine* Methoxylgruppe der Gehalt von 8,96 Proc. sich errechnet. Doch völlig unerwartet ist der Schluß, daß im Bergenin überhaupt kein Methoxyl, sondern anstatt dessen zwei CH_2OH-Gruppen enthalten sein sollen. Dieser merk-

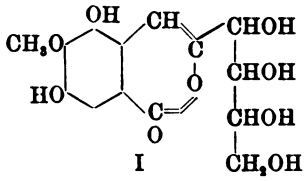
Digitized by Google

würdige Schluß[1]) scheint den Verfassern damit bewiesen zu sein, daß das Bergenin beim Kochen mit 5-proz. Mineralsäuren sich nicht verändert.

Die oben geschilderten wenigen experimentellen Ergebnisse und eine Reihe von unbewiesenen Schlußfolgerungen führen die Verfasser zu folgender Strukturformel A (mit zwei CH_2OH-Gruppen!), die mit der wirklichen Konstitution des Bergenins nichts zu tun hat:



A



I

Wir haben als Resultat einer großen Reihe von Versuchen festgestellt, daß das Bergenin die Struktur des 2-*(Tetraoxy-1,2,3,4-butyl)*-4,*6-dioxy*-5-*methoxy-isocumarins* (I) hat.

Diese Struktur wurde von uns durch folgende experimentelle Belege bewiesen.

1. Die Elementaranalyse ergibt für das wäßrige Bergenin die Formel $C_{14}H_{18}O_{10}$ und für das wasserfreie $C_{14}H_{16}O_9$. Es ist zu bemerken, daß das Bergenin sehr schwer verbrennbar ist, wodurch die niedrigen Kohlenstoffgehalt-Zahlen bei den französischen Forschern sich erklären; auch wir erhielten solche Zahlen bei den ersten Verbrennungen.

2. Das Bergenin enthält 6 Hydroxyle, wie es die Hydroxylbestimmungen nach Zerewitinoff zeigen. Beim Acetylieren des Bergenins mit einem Überschuß von Acetanhydrid wird das *Penta-acetylbergenin* erhalten, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Titrieren der Lactongruppe und Bestimmung des restierenden Hydroxyls nach Zerewitinoff festgestellt wurde.

3. Von 6 Hydroxylen besitzen 2 Phenolcharakter.

[1]) Wie es scheint, gibt es in der Literatur keinen Hinweis auf die Möglichkeit der Abspaltung der CH_3OH-Gruppe unter Methyljodidbildung unter den Bedingungen der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Digitized by Google

Bergenin gibt nämlich mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung das entsprechende Dinatriumphenolat. Dieses Phenolat bildet sich auch mit einem großen Überschuß an Natriumäthylat, während mit einer Molekel Natriumäthylat das Mononatriumphenolat erhalten wird. Die beiden Natriumphenolate sind in Wasser gut löslich. Aus diesen Lösungen fällen Säuren die unveränderte Substanz aus.

Das Bergenin wird durch Diazomethan in absolut-alkoholischer Lösung methyliert, wobei *Dimethylbergenin* mit guten Ausbeuten sich bildet (Analyse, Methoxylbestimmungen).

4. Bergenin enthält ein Methoxyl, wie die Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigt.

5. Es enthält keine Aldehyd- oder Keton-Carbonylgruppe, da es mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid nicht reagiert.

6. Es enthält keine freie Carboxylgruppe, da es auf gewöhnliche Weise nicht esterifiziert werden kann und da das Dimethylbergenin beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verseift wird.

Ursprünglich nahmen wir an, daß Bergenin eine Säure sei, da es mit Kaliumacetat in absolut alkoholischer Lösung ein Monokaliumsalz gibt. Doch bilden sich unter solchen Bedingungen Salze nicht nur mit Säuren, sondern auch mit einigen mehrwertigen Phenolen.[1])

7. Bergenin hat eine Lactongruppe, die durch heißes Titrieren in Alkohol mit wäßriger Alkalilösung und Phenolphtalein bestimmt wird. Auch das Titrieren des Pentaacetylbergenins unter entsprechenden Bedingungen gibt analoge Resultate. Besonders leicht wird die Lactongruppe im Dimethylbergenin titriert, da es, im Gegensatz zum Pentaacetylbergenin und zum Bergenin selbst, auch in wäßriger Lösung sich gut titrieren läßt. Dabei wird das charakteristische Bild einer Lactontitration beobachtet.

8. Beim Oxydieren des Dimethylbergenins mit alka-

[1]) E. Fischer, B. 52, 823 (1919).

Digitized by Google

lischem Permanganat bilden sich verschiedene Produkte, von welchen drei gut untersucht wurden.

a) Die erste Substanz, die in verhältnismäßig großer Menge sich bildet, Krystalle vom Schmelzp. 84°, hat die Zusammensetzung und die Struktur des *4,5,6-Trimethoxy-isocumarins* (II), die auf folgende Weise festgestellt wurde.

Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Formel $C_{12}H_{12}O_5$. Die Substanz gibt keine Aldehyd- und Ketonreaktionen und enthält weder eine Carboxylgruppe noch phenolische Hydroxyle, da sie in der Kälte in Ätzalkalien unlöslich ist. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel entspricht dem Gehalt von drei Methoxylen.

Bei der Gewinnung der theoretischen Menge siedender n/10-NaOH löst sich die Substanz völlig, und nach dem Ansäuern scheidet sich eine neue Substanz (Schmelzp. 129°) aus, die ein Mol. Wasser enthält. Dieser Substanz kann eine von den zwei mit III bezeichneten tautomeren Formeln zugeschrieben werden, wahrscheinlicher die Aldehydformel, da sie beim Kochen mit verdünnten Säuren unverändert bleibt und bei der Destillation i. V. unter Wasserabspaltung das ursprüngliche Trimethoxy-isocumarin zurückbildet.

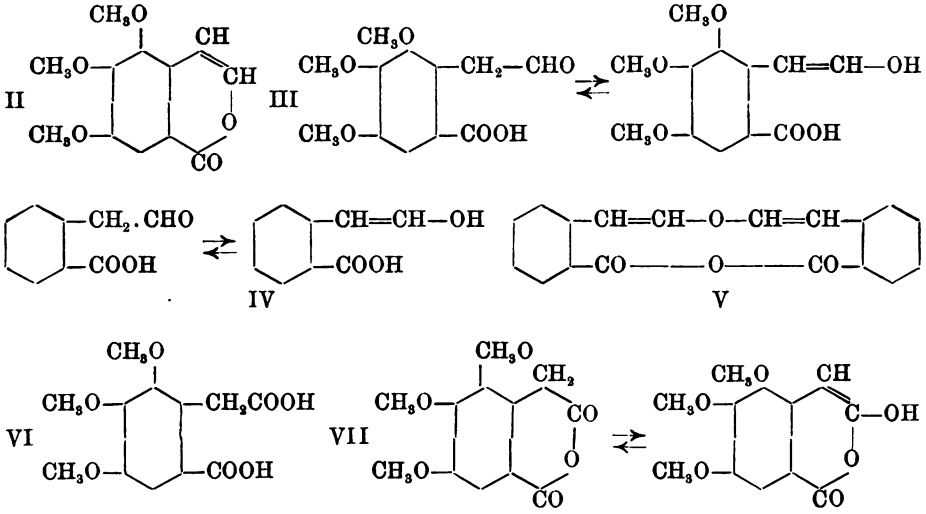
Mit Phenylhydrazin gibt die Verbindung vom Schmelzpunkt 129° sofort eine harzartige, nicht krystallisierende Substanz. Auch die analoge Substanz aus dem Isocumarin[1]) selbst (IV) gibt mit Phenylhydrazin ein nichtkrystallisierendes Harz.

Kochen mit einem Überschuß von wäßrigen Alkalien ruft eine tiefere Veränderung des Trimethoxy-isocumarins hervor. Dabei bildet sich eine schön krystallisierende Substanz vom Schmelzp. 185—186°, die keine sauren Eigenschaften mehr besitzt. Sie wurde nicht näher untersucht, doch sei bemerkt, daß auch das Isocumarin selbst bei der Einwirkung von Alkalien ein ähnliches Produkt gibt, für welches Bamberger die Strukturformel V für wahrscheinlich hält.

[1]) B. 27, 208 (1894).

Digitized by Google

Das Trimethoxy-isocumarin wird leicht und mit guten Ausbeuten durch alkalisches Permanganat zur *3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure* (VI) vom Schmelzp. 145—146° oxydiert, deren Struktur von uns auf folgende Weise festgestellt wurde:

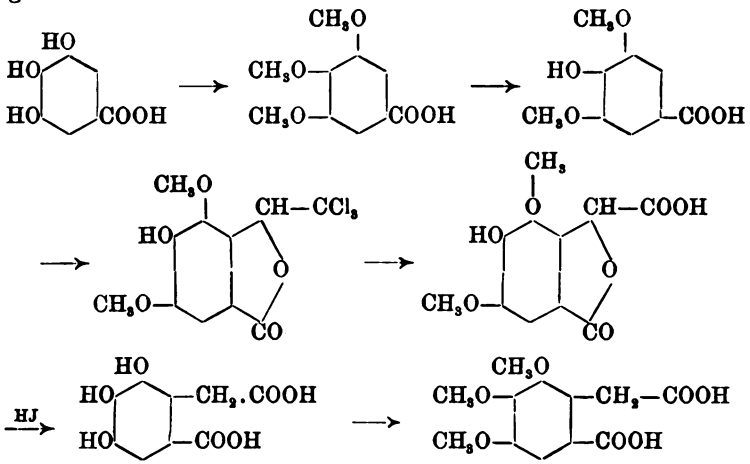


Die Analysenresultate entsprechen der Formel $C_{12}H_{14}O_7$; gemäß der Titrierung mit Phenolphtalein enthält die Substanz zwei Carboxyle, die Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigt den Gehalt von drei Methoxylen. Bei Destillieren i. V. gibt die Säure unter Wasserabspaltung das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_6$ von der Struktur VII. Das Anhydrid löst sich leicht in kalten wäßrigen Lösungen von Alkalien und Alkalicarbonaten unter Bildung von hellgelben Lösungen, die beim Erwärmen sich entfärben. Beim Ansäuern der gelben Lösungen verschwindet die Färbung unter Ausfällen vom unveränderten Anhydrid, beim Ansäuern der durch Erwärmung entfärbten Lösungen fällt die entsprechende Säure aus, wenn die Lösungen genügend konzentriert sind. Ganz analoge Eigenschaften besitzt das Homophtalsäure-anhydrid.[1])

[1]) Dieckmann, B. 47, 1428 (1914).

Digitized by Google

Für die Festsetzung der Stellungen von Methoxylen und zugleich für die endgültige Aufklärung der Struktur des Bergeninkerns haben wir die bis jetzt unbekannte 3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure synthesiert, gemäß dem folgenden Schema:



Durch Methylieren von Gallussäure in alkoholischer Lösung mit Methylsulfat wurde 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure und durch Erwärmen der letzeren mit Bromwasserstoffsäure 3,5-Dimethoxy-4-oxy-benzoesäure oder Syringasäure dargestellt.[1]) Durch Kondensation der Syringasäure mit Chloral stellten wir Trichlormethyl-dimethoxy-oxy-phtalid dar, welches bei der Einwirkung von Ätznatron die entsprechende Dimethoxy-oxy-phtalid-carbonsäure gibt.[2]) Die letztere spaltet beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure die Methyle aus den Methoxylen ab und wird zu 3,4,5-Trioxy-homophtalsäure reduziert, und die letztere wird durch Methylieren in alkalischer Lösung mit Methylsulfat in die gesuchte 3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure umgewandelt.

Die auf diese Weise dargestellte synthetische Trimethoxy-homophtalsäure erwies sich identisch mit der Säure, die aus dem Bergenin erhalten wurde.

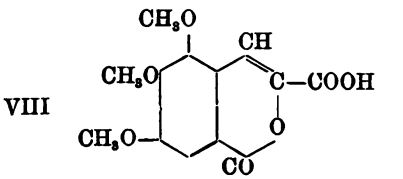
---

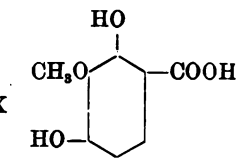
[1]) Graebe u. Mahritt, Ann. **340**, 220 (1905).

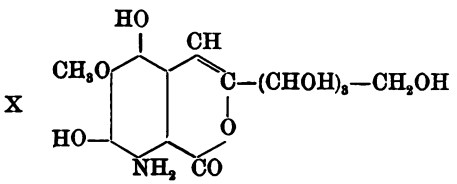
[2]) Alimchandani u. Mendrum, J. Chem. Soc. **117**, 964 (1920).

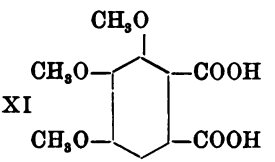
Digitized by Google

b) Die zweite bei der Oxydation vom Dimethylbergenin mit Permanganat erhaltene Substanz hat die Zusammensetzung und die Struktur der *3,4,5-Trimethoxy-isocumarin-2-carbonsäure* (VIII).









Diese Struktur wird auf folgende Weise festgestellt: Die Elementaranalyse entspricht der Formel $C_{13}H_{12}O_7$; die Substanz enthält eine Carboxylgruppe, da durch die Einwirkung von Diazomethan der Monomethylester erhalten wird, welcher leicht zur Ausgangsäure verseift werden kann; auch die Titration beweist die Gegenwart von einem Carboxyl und außerdem die Gegenwart einer Lactongruppe; das Carboxyl befindet sich in der α-Stellung, da die Säure gegen heiße Alkalien sehr beständig ist, während die Isocumarin-β-carbonsäure sich hierbei leicht in Homophtalsäure und Ameisensäure zersetzt.[1]) Außerdem kann das Carboxyl sich auch nicht im Benzolkern befinden, da das Bergenin sehr leicht mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen kombiniert wird, die durch Reduktion mit Zinnchlorür zu Aminobergenin reduziert werden, und da das letztere beim Diazotieren das entsprechende Diazophenoloxyd gibt. Die letztere Beobachtung beweist außerdem, daß die freie Stellung im Benzolkern des Bergenins nicht das Methoxyl, sondern das Hydroxyl in ortho-Stellung enthält, gemäß der Formel X des Aminobergenins. Das Silbersalz der Trimethoxy-isocumarin-carbonsäure spaltet bei der

[1]) Dieckmann u. Meiser, B. 41, 3259 (1908).

Digitized by Google

trockenen Destillation Kohlensäure ab und gibt dabei das Trimethoxy-isocumarin II.

Das dritte Produkt, welches bei der Oxydation des Dimethylbergenins erhalten wurde, ist *3,4,5-Trimethoxyphtalsäure* (XI), die als Anhydrid ausgeschieden wurde. Das Anhydrid der genannten Säure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_6$, schmilzt bei 141°, enthält 3 Methoxyle, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Beim Auflösen in Wasser verwandelt es sich in Trimethoxyphtalsäure, da der Titrationswert dann schon dem Gehalt an zwei Carboxylen entspricht. Bei langsamem Erwärmen der Säure verliert sie allmählich ein Molekül Wasser und hat dann den Schmelzpunkt ihres Anhydrids. Bei schnellem Erwärmen schmilzt die Säure höher und wenn die Flüssigkeit des Bades vor dem Eintauchen der Kapillare bis 170° erwärmt wird, so schmilzt sie bei 175—176°.[1])

Gemäß dem oben Gesagten, gestattete die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Dimethylbergenins die Gegenwart des Isocumarinkerns mit einer Seitenkette in der Pyronhälfte des Isocumarins und zwar in α-Stellung festzustellen und außerdem die Gegenwart von zwei Hydroxylen und einem Methxoyl in der Benzolhälfte; nur die relative Stellung des Methoxyls blieb noch unbekannt; und zwar blieben für das Methoxyl noch die Möglichkeiten der Stellungen 4 und 5 übrig.

9. Die Stellung des Methoxyls wurde durch die Untersuchung von Produkten der Alkalischmelze des Bergenins festgelegt, und zwar wurde bei dieser Reaktion die *4-Methoxy-3,5-dioxy-benzoesäure* (IX)[2]) erhalten, womit die Stellung des Methoxyls in 4 bewiesen wurde.

10. Die Struktur des Kernes des Bergenins wurde also in allen Einzelheiten aufgeklärt; es blieb daher als einzige Möglichkeit für die Seitenkette des Bergenins die

---

[1]) Vgl. Windaus, Sitzungsberichte der Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1911. 1; Ch. Z. 1911, I. 1638; Bargelli und Molina, Atti R. Acad. d. Lincei (5) 21, II. 146; Ch. Z. 1912, II. 1114; Alimchandani u. Mendrum, Chem. Soc. 117, 964 (1920).

[2]) Graebe u. Martz, B. 36, 216 (1903).

Digitized by Google

Struktur eines Tetrit-Restes übrig. Dieser Schluß wird auch durch die Gegenwart von sechs Hydroxylen im Bergenin und dementsprechend von vier Hydroxylen in der Seitenkette, wie auch dadurch bestätigt, daß das Bergenin keine Aldehyd- oder Keton-Carbonylgruppe enthält. Die Beständigkeit des Bergenins gegen Erwärmen, sowie gegen die Einwirkung sogar ziemlich starker Mineralsäuren läßt keinen Zweifel zu, daß die Tetritkette normale Struktur hat. Der letzte Schluß befindet sich auch in guter Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß in der Natur fast ausschließlich Glucosen und mehrwertige Alkohole mit normalen Kohlenstoffketten vorkommen.

11. Alle anderen Eigenschaften des Bergenins finden sich auch in guter Übereinstimmung mit der von uns festgestellten Strukturformel des Bergenins. Dabei sind nur noch folgende Tatsachen erwähnungswert.

a) Das Bergenin gibt nur ein Pentaacetyl- und nicht ein Hexaacetyl-derivat. Doch kommen solche Erscheinungen nicht selten bei Polyphenolen vor.[1])

b) Das Bergenin kuppelt in alkalischer Lösung nicht nur mit einer, sondern auch mit zwei Molekeln Diazoniumsalz.

Bis jetzt wurde von uns noch nicht aufgeklärt, auf welche Weise die zweite Molekel des Phenyldiazoniumsalzes reagiert. Zwei Erklärungsweisen sind möglich: entweder der Eintritt der Phenylazogruppe in den Pyronring des Isocumarinkerns, oder die Bildung des Hydrazons nach dem Öffnen des Pyronringes. In dieser Hinsicht sind die Derivate des Isocumarins noch völlig unerforscht.

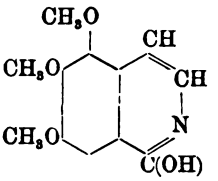
12. Bekanntlich reagieren Isocumarin und seine Derivate leicht mit Ammoniak, wobei sich Isocarbostyril (Oxy-isochinolin) und Derivate des letzteren bilden. Dementsprechend wurden von uns aus dem Trimethoxy-isocumarin (II) und aus der Trimethoxy-isocumarin-carbonsäure (VIII) das Trimethoxy-isocarbostyril (XII) und die Trimethoxy-isocar-

[1]) Auwers u. Bondi, B. 37, 3905 (1904); Knoevenagel u. Reinecke, B. 32, 419 (1899); Krepie, Bull. (3) 6, 151 (1891); Beckmann, A. 292, 5 (1896); Bistritzky, Gerbst. B. 35, 313 (1902).

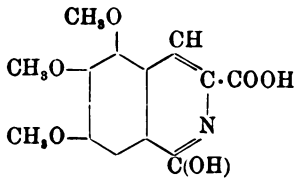
Digitized by Google

bostyril-carbonsäure (XIII) erhalten. Das Dimethylbergenin und das Bergenin selbst reagieren ebenfalls mit Ammoniak, wobei sich stickstoffhaltige Substanzen bilden, deren Untersuchung noch nicht völlig abgeschlossen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach entspricht die Struktur des Produktes aus dem Dimethylbergenin der Formel XIV.

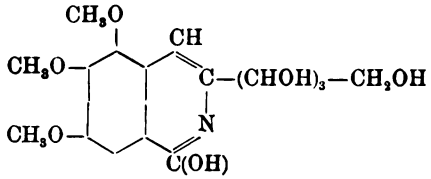
XII



XIII



XIV



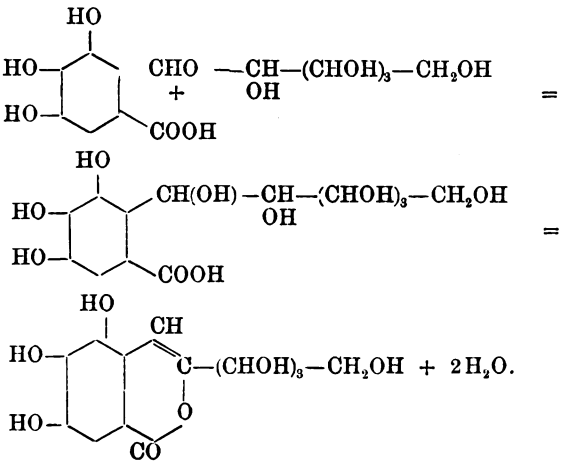
Die erhaltenen Resultate sind nach unserer Meinung in verschiedener Hinsicht von Interesse.

A. Es ist hier zum erstenmal das Vorkommen von Isocumarinderivaten in der Natur festgestellt. Deswegen erfahren die Synthese und die Untersuchung dieser bis jetzt nur wenig untersuchten Klasse organischer Verbindungen ein neues Interesse.

B. Zum erstenmal ist auch die Gegenwart der Gruppe $CH_2OH—(CHOH)_3—$ in der Seitenkette einer natürlichen aromatischen Verbindung entdeckt. Dadurch wird als neu ein Zusammenhang zwischen den natürlichen aromatischen Verbindungen und mehrwertigen Alkoholen und Zuckern festgestellt, und, was besonders interessant ist, es gesellt sich der namentlich von E. Fischer bearbeiteten Gruppe der Glucoside der Gallussäure und ihrer Derivate ein neuer Typus hinzu.

In der Tat kann man sich leicht vorstellen, daß das demethylierte Bergenin durch Kondensationsreaktion der Gallussäure mit der Glucose (in der Gleichung die Aldehydform) entsteht:

Digitized by Google



Schon vor längerer Zeit wurde von Feist[1]) eine von ihm aus den türkischen Galläpfeln isolierte Substanz beschrieben, die von ihm *Glucogallussäure* genannt wurde. Dieser Substanz schrieb Feist zuerst die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_9$ zu, die von der Zusammensetzung des wasserfreien Bergenins sich nur durch eine CH_2-Gruppe unterscheidet. Später veränderte er diese Formel zu $C_{13}H_{16}O_{10}$, die der Formel des wasserhaltigen Bergenins entspricht. Doch schrieb er jetzt der Glucogallussäure die Struktur eines Gallussäure-glucosids zu. Feist hat dabei auch die Vermutung ausgesprochen, daß das Tannin der türkischen Galläpfel vielleicht ein Derivat der Glucogallussäure sei.

Die Zusammensetzung und auch manche Eigenschaften der Glucogallussäure brachten uns auf den Gedanken an die Analogie dieser Substanz mit dem Bergenin, wobei für die Glucogallussäure die Struktur des oben angegebenen demethylierten Bergenins vorausgesetzt werden kann. Wegen der Schwierigkeit ihrer Spaltung in Glucose und Gallussäure kann die Substanz keineswegs ein Gallussäure-glucosid sein.[2])

Leider rufen viele Einzelheiten in der Arbeit von

[1]) Ar. **250**, 668 (1912); **251**, 468 (1913).

[2]) E. Fischer und Bergmann, B. **51**, 1760 (1918).

Digitized by Google

Feist so große Zweifel hervor, daß sie E. Fischer zu einem ablehnenden Urteil über die Glucogallussäure veranlaßten. Auch gelang es E. Fischer und K. Freudenberg[1]) nicht, diese Substanz aus türkischen Galläpfeln abzuscheiden und infolgedessen bestritten sie die Existenz der Glucogallussäure. Uns scheint es aber, daß die Versuche von diesen Verfassern, sowie die von E. Fischer und Bergmann[2]) für solche Schlußfolgerungen nicht erschöpfend sind, und daß die Glucogallussäurefrage noch der weiteren Untersuchung wert ist, welche wir jetzt begonnen haben.

Außerdem kann nach den Arbeiten von Nierenstein[3]) sogar die von E. Fischer für die Tannine aufgestellte Struktur kaum als endgültig erachtet werden.

C. Die leichte Darstellbarkeit von Isochinolinderivaten aus dem Bergenin und aus den ihm verwandten Substanzen zeigt zum erstenmal die Möglichkeit des genetischen Zusammenhangs zwischen den Gerbstoffen und einigen Alkaloiden.

Die Untersuchung des Bergenins und seiner Umwandlungsprodukte wird fortgesetzt, besonders in der Richtung von Synthesen des Bergenins und der ihm verwandten Substanzen aus Monosen und Gallussäure und — im Zusammenhang damit — in der Richtung der Erforschung der stereochemischen Verhältnisse der Seitenkette des Bergenins. Außerdem werden von uns stickstoffhaltige Substanzen aus dem Bergenin und seinen Derivaten ausführlich untersucht.

Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Bergenins.

Es wurden verschiedene Extraktionsverfahren für die Wurzelstöcke des Badans untersucht. In den Fällen, wo

[1]) B. **47**, 2485 (1914). [2]) B. **51**, 298, 1760 (1918).

[3]) B. **38**, 3641 (1905); **40**, 917 (1907); **41**, 77, 3175 (1908); **42**, 1122, 3552 (1909); **43**, 628 (1910); **45**, 1546 (1911); **47**, 891 (1913); **56**, 1876 (1922). J. chem. soc. **119**, 275 (1921); Amer. chem. Soc. **47**, 846, 1726 (1925).

Digitized by Google

wir möglichst bald große Quantitäten des Bergenins erhalten wollten, führten wir die Extraktion auf folgende Weise aus.

Die Extraktion wurde in einer zweihalsigen Flasche von ungefähr 15 Liter Inhalt ausgeführt. Ein Hals wurde mit einem 2 Meter höher stehenden Behälter für das Aceton verbunden. Das Aceton zuleitende Rohr endete am Pfropfen des Halses, das ableitende am Boden der Flasche. Das abgehende Extrakt wurde durch eine mit Sand beschickte Literflasche filtriert. Der Extraktor wird mit 6 Kilo lufttrockenen, gepulverten Badans gefüllt, dann wurden 10 Liter Aceton eingegossen und alles über Nacht stehengelassen. Hierauf wurde frisches Aceton mit der Geschwindigkeit von $1^1/_2$ Liter in einer Stunde zugegossen. Die ersten 3 Liter enthalten den Hauptteil von Gerbstoffen und scheiden beim Einengen nur wenig Bergenin aus, welches dabei wegen der dicken Konsistenz des Rückstandes nur sehr schwer sich abtrennen läßt. Nach dem Abdampfen des ganzen Acetons wiegt der Rückstand etwa $1^1/_2$ Kilo. Die zweite Portion des Extraktes, ungefähr 2 Liter, ist weniger gefärbt; nach dem Eindampfen auf 1 Liter, Erkalten, Impfen mit Bergenin-Kryställchen und Stehen während einer Nacht scheidet sie ungefähr 50 g des rohen Bergenins aus. Die nachfolgenden Portionen des Extraktes sind noch schwächer gefärbt; beim Einengen scheiden sie das Bergenin schon aus warmer Lösung aus. Nach dem Durchgießen von 45 Liter Aceton enthält das Extrakt nur mehr sehr wenig Bergenin. Auf diese Weise wurden ungefähr 310 g rohen, fast reinen Bergenins, und nach Umkrystallisieren aus Wasser und aus Alkohol etwa 300 g reinen Bergenins erhalten.

Bei der Krystallisation aus Wasser oder aus wäßrigem Alkohol wird das Bergenin in ungefärbten, meistenteils prismatischen Krystallen erhalten, die ein Mol Krystallwasser enthalten, welches sie langsam bei 100°, schneller im Vacuum und noch schneller bei 130° verlieren.

1,9954 g Subst.: Gewichtsverlust bei 100° und 20 mm 0,1018 g. — 1,0828 g Subst.: Gewichtsverlust bei 105° und 20 mm 0,0576 g.

$C_{14}H_{16}O_9.H_2O$ Ber. H_2O 5,20 Gef. 5,10, 5,32.[1])

Das wasserhaltige Bergenin ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol schwer löslich. Das wasserfreie Bergenin kann auch durch Lösen des Hydrats in Alkohol und Abdestillieren des Alkohols erhalten werden. Dabei wird es in feinen, in Alkohol gut löslichen Nädelchen erhalten. In

[1]) Die übrigen Analysenresultate führen wir nicht an, da sie mit denen von Ssadikow und Gutner gut übereinstimmen.

Digitized by Google

Wasser löst es sich äußerst leicht, wobei sich bald die Krystalle des Hydrats ausscheiden. Der bittere Geschmack des Bergenins tritt mit Krystallen des Hydrats gewöhnlich nicht sofort auf wegen ihrer schweren Löslichkeit. Dagegen erregt das wasserfreie Bergenin sofort das Gefühl des stark bitteren Geschmackes.

Die Lösungen des Bergenins drehen die Polarisationsebene links. Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser und Alkohol wurde das Drehvermögen in übersättigten Lösungen bestimmt.

Für eine 0,976-proc. wäßrige Lösung wurde $[\alpha]_D = -47{,}37°$ und für eine 0,99-proc. alkoholische Lösung $[\alpha]_D = -37{,}25°$ gefunden. Diese Werte unterscheiden sich etwas von den von Morelle gefundenen, jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Die absolute Größe des Drehvermögens wie sie von Ssadikow und Gutner angegeben wird, liegt ebenfalls sehr nahe, doch geben diese Verfasser, wie gesagt, nicht Links- sondern Rechtsdrehung an.

Die wäßrigen Lösungen des Bergenins geben mit Eisenchlorid eine hellviolette Färbung. Übersättigte, warm erhaltene Lösungen färben sich dunkelviolett. Die Lösungen des Bergenins reduzieren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst bei Erwärmen. Bergenin löst sich spielend leicht in Ätzalkalien. Diese Lösungen werden infolge Autoxydation bald dunkel. Aus den noch nicht völlig oxydierten alkoholischen Lösungen scheiden Mineralsäuren das Bergenin wieder aus.

Nach sechsstündigem Kochen des Bergenins mit alkoholischen Ätzalkalien unter Ausschluß von Luft kann praktisch die ganze Menge unverändert zurückgewonnen werden, ebenso nach dem Kochen mit verdünntem Barytwasser.

Auch nach anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich beim Erkalten das Bergenin in unverändertem Zustande aus. Nur nach sehr langer Säure-Einwirkung konnte nach dem Ausfällen des unveränderten Bergenins eine kleine Menge von z. T. krystallisierenden Zersetzungsprodukten mit Äther ausgezogen werden.

Salze (Phenolate) des Bergenins. In alkoholischen Lösungen gibt Bergenin leicht das Mononatrium- und das Dinatriumsalz, welche in

Digitized by Google

Alkohol sehr schwer, in Wasser äußerst leicht löslich sind. Beim Ansäuern scheiden ihre Lösungen das unveränderte Bergenin aus. An der Luft werden die Lösungen bald dunkel.

3,282 g Bergenin wurden durch Erwärmen in 100 ccm absolutem Alkohol aufgelöst. Zur heißen Lösung wurde dann die Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm absoluten Alkohols zugegossen. Es fiel sofort ein ungefärbtes mikrokrystallinisches Pulver aus, welches abgesogen, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das trockene Salz ist an der Luft beständig.

0,2323 g Subst.: 0,0470 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{15}O_9Na$ Ber. Na 6,57 Gef. 6,55.

Das *Dinatriumsalz* wurde auf dieselbe Weise, wie das Mononatriumsalz dargestellt, nur die Menge des Natriums war die doppelte. Sogar bei einem großen Überschuß von Natrium wird das Dinatriumsalz als ein gelbliches krystallinisches Pulver erhalten, welches im feuchtem Zustand an der Luft bald dunkel wird. Frische wäßrige Lösungen des Salzes scheiden mit Säuren das unveränderte Bergenin aus.

0,2732 g Subst.: Na_2SO_4 0,1031 g.

$C_{14}H_{14}O_9Na_2$ Ber. Na 12,37 Gef. 12,22.

Monokaliumsalz. Zu absolut-alkoholischen Lösungen des (wäßrigen oder wasserfreien) Bergenins wurde eine absolut-alkoholische Lösung von Kaliumacetat zugegossen. Sofort fällt das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz als ungefärbtes krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver aus.

0,4048 g Subst.: 0,0955 g. K_2SO_4

$C_{14}H_{15}O_9K$ Ber. K 10,33 Gef. 10,31.

Titration. In wäßrigen Lösungen zeigt Bergenin sehr schwache saure Reaktion gegenüber Lackmus; bei Titrieren mit Alkalien findet die Spaltung des Lactonrings statt, doch ist das genaue Titrieren durch Dunkelwerden der Lösungen erschwert. In heißen alkoholischen Lösungen geht die Titration schnell vor sich und gibt verhältnismäßig genaue Resultate.

0,7353 g Subst.: 25,05 ccm 0,08168 n-KOH (Phenolphtalein),

$C_{14}H_{18}O_{10}$ Ber. M 346 Gef. M 359

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bergenins in Isoamyläther konnten wir nur mit kleinen Mengen arbeiten.

0,0276 g Hydrat: 16,3 ccm CH_4 (23°, 750 mm). — 0,0260 g wasserfreie Subst.: 12,1 ccm CH_4 (25°, 768 mm).

Gefunden für das Hydrat: 8,16 Hydroxyle, für die H_2O-freie Substanz: 6,24 Hydroxyle.

Digitized by Google

Acetylierung des Bergenins.

Acetylderivate des Bergenins wurden von Morelle und von Ssadikow und Gutner dargestellt; doch ist die Beschreibung der Darstellungsmethode, wie auch der Eigenschaften des erhaltenen Produktes nicht ausführlich genug. Morelle gibt nicht einmal die Schmelzpunkte der von ihm dargestellten Acetylderivate des Bergenins an. Ssadikow und Gutner halten das von ihnen dargestellte Produkt vom Schmelzp. 192,5—193,5° für das Deka-acetylderivat des (wasserhaltigen) Bergenins, worin sie die Gegenwart von 10 Hydroxylen annehmen. Den Wasserverlust bei 100° erklären sie unbegreiflicherweise durch die Bildung einer Äthylenoxydgruppe. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol gab ihnen für ihr Acetylbergenin die Zahlen 672 und 608, während sich für das angebliche Deka-acetylbergenin $C_{14}H_{10}(OCOCH_3)_{10}$ M = 768 berechnet.

Mit einem Überschuß von Essigsäuranhydrid konnten wir das *Penta-acetylbergenin* erhalten, welches vielleicht mit einer von Morelle's Verbindungen identisch ist.

10,44 g Bergenin werden 5 Stunden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Die dunkel gewordene Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockenheit eingedampft, und der Rückstand (ungefähr 16 g) aus 300 ccm Alkohol krystallisiert. Dabei wurden ungefähr 14,5 g schöne ungefärbte Blättchen erhalten, die nicht sehr scharf bei 199—203° schmolzen.

0,1425 g Subst.: 0,2791 g CO_2, 0,0604 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_4(OCOCH_3)_5$	Ber.	C 53,51	H 4,77
	Gef.	„ 53,41	„ 4,74.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung: Gewicht der Subst. 0,4432 g; Gew. des Benzols 15,32 g; Depression des Schmelzp. 0,0264°

$C_{14}H_{11}O_4(OCOCH_3)_5$ Ber. M 538 Gef. M 548.

Hydroxylbestimmung. 0,1522 g der bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Subst.: 7,4 ccm CH_4 (22°, 755 mm); 0,1044 g Subst.: 7.2 ccm CH_4 (22°, 750 mm). Gef. OH 1,11; 1,04.

Titration in alkoholischer Lösung mit Phenolphtalein. 0,4479 g Subst.: 12 ccm 0,08168 norm. Ätzkalilösung.

Für das einwertige Lacton gef. M 557; ber. M 538.

Verseifung. 0,67 g Penta-acetylbergenin wurde 2 Stunden am Rückflußkühler mit 10-proc. Salzsäure gekocht. Dann wurde alles im Vakuum eingedampft und bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Gewicht des Rückstandes 0,42 g, das berechnete Gewicht des Bergenins 0,43 g. Der aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand erwies sich als reines Bergenin.

Digitized by Google

Bei kleinerem Überschuß an Essigsäureanhydrid und weniger anhaltendem Kochen wird leicht ein anderes Produkt erhalten, welches in Nädelchen vom Schmelzp. 192—193° krystallisiert. Dieses Produkt wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Wie es scheint, stellt es ein niedrigeres Acetylierungsprodukt dar, da es durch weiteres Acetylieren in das oben beschriebene Penta-acetylbergenin umgewandelt wird.

Methylierung des Bergenins.

Bei Versuchen, das Bergenin unter verschiedenen Bedingungen in alkalischer Lösung mit Methylsulfat zu methylieren, wurden in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche glasartige Produkte erhalten. Dem entgegen gab das Methylieren mit Diazomethan sofort gute Resultate.

11,73 g wasserfreien Bergenins werden in 200 ccm siedenden absoluten Alkohols gelöst; nach dem Erkalten wurden zu dieser Lösung 250 ccm 1,17-proc. absoluter ätherischer Diazomethanlösung unter Schütteln und Kühlen langsam zugegossen. Nach 12 Stunden wurden der Äther und der Alkohol mit dem Überschuß des Diazomethans bis auf 70 ccm abdestilliert. Während 5—6 Stunden scheiden sich mehr als 90 Proc. der theoretischen Menge des Dimethylbergenins krystallisiert aus. Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch eine gewisse Menge desselben Produktes gewinnen. Zum Reinigen wird das Dimethylbergenin aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das abgesogene und durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknete krystallinische Pulver schmilzt nicht scharf gegen 80°. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle bald und schmelzen dann bei langsamem Erwärmen bei 194—196°. Diese Krystalle enthalten noch 2 Moleküle Krystallwasser.

0,7374 g Subst.: Gewichtsverlust bei 120° und 20 mm Druck 0,0671 g. — 0.6236 g Subst.: Gewichtsverlust bei 120° und 20 mm Druck 0,0556 g.

$C_{14}H_{14}O_7(OCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ Ber. H_2O 9,19 Gef. 9,11, 8,92.

Das wasserfreie Dimethylbergenin schmilzt auch bei 194—196°.

0,1265 g Subst.: 0,2499 g CO_2, 0,0617 g H_2O, 0,2089 g Subst.: 0,4098 g CO_2, 0,1062 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_9$	Ber.	C 53,95	H 5,61
	Gef.	„ 53,88, 53,92	„ 5,46, 5,66.

Digitized by Google

Das Dimethylbergenin krystallisiert in Nadeln und ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Es kann auch aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Lösungen geben keine Färbung mit Eisenchlorid. Beim Erwärmen im Vakaum sublimiert das Dimethylbergenin unverändert. Es besitzt stark bitteren Geschmack und löst sich nicht in der Kälte in Sodalösung. In Ätzalkalien löst es sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen leicht. Mineralsäuren scheiden aus diesen Lösungen das unveränderte Dimethylbergenin wieder ab. Die Lösungen werden bei mehrstündigem Kochen mit 20-proc. Ätznatronlösung wie auch mit starker Salzsäure nicht verändert.

Titration. 0,8855 g wurden in 44 ccm 0,1016 n-NaOH beim Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurde mit 19,7 ccm 0,0191 n-HCl zurücktitriert. Ber. M = 356. Gef. M 352.

Hydroxylbestimmung. 0,0495 g Subst.: 14,3 ccm CH_4 (26°, 75 mm). Gef. 4,21 OH-Gruppen.

Methoxylbestimmung. 0,1962 g Subst.: 16,5 ccm 0,09534 n-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{13}H_{11}O_6(OCH_3)_3$ Ber. 26,13 Gef. 24,87.

Oxydation des Dimethylbergenins.

12,5 g Dimethylbergenin wurden in 1,2 Liter $^n/_6$-NaOH unter Umrühren aufgelöst, wozu ungefähr 1 Stunde erforderlich ist. Dann wurde unter fortlaufendem Umrühren im Laufe von 20 Stunden die Lösung von 21,5 g Permanganat in 2 Liter Wasser zugefügt. In der ersten Zeit wurde die Temperatur des Gemisches bei 15—20° gehalten. Der Verbrauch des Permanganats geht zuerst rasch, dann langsamer vor sich. Nach der angegebenen Frist wurde der Überschuß mit Alkohol entfärbt, der Mangandioxyd-Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Congo angesäuert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit 100 ccm kaltem Wasser digeriert. Dabei bleibt eine halbfeste Masse ungelöst, die nach 24 Stunden völlig krystallinisch wird. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (im Mittel 5 g).

Digitized by Google

Die gepulverten Krystalle wurden mit viel Äther digeriert. Der ungelöste Rückstand stellt die rohe *Trimethoxy-isocumarincarbonsäure* vor (s. unten).

Das ätherische Filtrat wurde bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein dicker Sirup, wurde einige Tage stehen gelassen, wobei das rohe *Trimethoxy-isocumarin* (vgl. unten) auskrystallisiert (nach Absaugen, Waschen mit ein wenig Äther und Trocknen 1,5 g).

Das Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Äthers sehr vorsichtig bei 20 mm destilliert; gegen 220° geht ein bald krystallisierendes Öl über. Das Destillat wurde mit wenig Äther übergossen, wobei eine kleine Menge von Trimethoxy-isocumarin sich löst, und ungefähr 0,3 g des *Trimethoxyphtalsäureanhydrids* (s. unten) ungelöst bleibt.

Das wäßrige Filtrat nach dem Absaugen des Gemisches von den drei obengenannten Verbindungen ließ nach dem Verdampfen ein dickes, beim Stehen zum Teil krystallisierendes Harz übrig, welches bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Die Oxydation wurde vielfach mit denselben Resultaten wiederholt.

4,5,6-Trimethoxy-isocumarin-carbonsäure (VIII).

Die rohe Säure (s. oben) wurde aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei wird sie in langen seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 254° unter geringer Zersetzung schmelzen. Die Substanz sublimiert im Vakuum in weißen Nadeln. Sie hat einen stark süßen Geschmack und ist in Wasser und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungen reagieren auf Lackmus sauer. In Ätzalkalien und Alkalicarbonaten löst sich die Substanz leicht schon in der Kälte. Aus diesen Lösungen fällt Salzsäure die unveränderte Säure vom Schmelzp. 254° aus. Wenn aber die einen Überschuß von Alkali enthaltende Lösung erwärmt wird, so fällt nach dem Erkalten und Ansäuern in der Kälte nichts; beim Erwärmen dieser sauren Lösungen scheidet sich momentan die ursprüngliche Säure vom Schmelzp. 254° aus.

0,1074 g Subst.: 0,2188 g CO_2, 0,0409 g H_2O. — 0,1191 g Subst.: 0,2418 g CO_2, 0,0446 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_7$	Ber.	C 55,71	H 4,25
	Gef.	„ 55,55, 55,37	„ 4,26, 4,19.

Digitized by Google

Nach dem Lösen der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak scheidet sich beim Zusatz von Silbernitrat ein im heißen Wasser schwer lösliches *Silbersalz* aus.

30,872 mg Subst.: 8,587 mg Ag; 41,528 mg Subst.: 11,428 mg Ag

$C_{13}H_{11}O_7Ag$ Ber. Ag 27,87 Gef. 27,82 27,52.

In absolut alkoholischer Lösung gibt die Säure beim Zusatz von Kaliumacetatlösung einen Niederschlag des Kaliumsalzes.

Titration. 0,3728 g Subst.: wurden in 17,96 ccm $^n/_{10}$-Ätznatronlösung in der Kälte gelöst. Beim sofortigen Rücktitrieren wurden 4,25 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure verbraucht. Dann wurden noch 16,57 ccm $^n/_{10}$-Ätznatronlösung zugesetzt, und die Lösung wurde bis zum Kochen erwärmt. Für Rücktitrieren wurden 3,83 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure verbraucht (Indicator Phenolphtalein).

Die erste Titrierung gab als Äquivalent 271,9, die zweite 281,8.

$C_{13}H_{12}O_7$ Ber. M 280.

Dementsprechend enthält die Säure ein Carboxyl und eine Lactongruppe.

Hydroxylbestimmung. 0,1448 g Subst.: 13,60 ccm HC_4 (26°, 778 mm).

Gef. OH 1,04.

Methoxylbestimmung. 0,0854 g Subst.: 9,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_3O_4(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 33,21 Gef. 32,52.

Methylester. Die fein gepulverte Säure wurde in kaltem Methylalkohol aufgeschlämmt und zu diesem Gemisch die theoretische Menge titrierter ätherischer Diazomethanlösung zugesetzt. Dabei entwickelt sich der Stickstoff langsam, und die Säure löst sich auf. Nach einem Tag wurde die Lösung durch Abdestillieren des Äthers auf ein kleines Volum eingeengt; nach dem Erkalten scheidet sich der Methylester in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 155—156° aus. Ausbeute quantitativ. Der Ester hat keinen Geschmack und ist in Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit 10-proc. Salzsäure gibt er quantitativ die Ausgangssäure vom Schmelzp. 254° zurück.

0,1478 g Subst.: 0,3101 g CO_2, 0,0683 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_7$ Ber. C 57,15 H 4,76

Gef. „ 57,22 „ 5,17.

Molekulargewichtsbestimmung. 0,2194 g Subst., Gewicht des Benzols 10,76 g, Schmelzpunktsdepression 0,343°.

$C_{14}H_{10}O_7$ Ber. M 294 Gef. 297.

Digitized by Google

Methoxylbestimmung. 1. 0,0719 g Subst.: 10,2 ccm 0,09534 n-$AgNO_3$-Lösung. 2. 0,1039 g Subst.: 14,6 ccm $AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_2O_2(OCH_3)_4$ Ber. OCH_3 42,18 Gef. 41,92 41,54.

Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes im Vakuum geht ein Öl über, welches bald in Nadeln krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol besitzt das sorgfältig getrocknete Produkt alle Eigenschaften des unten beschriebenen 4,5,6-Trimethoxy-isocumarins. Schmelzpunkt der reinen und der gemischten Probe 84°.

4,5,6-Trimethoxy-isocumarin (II).

Das durch Oxydation des Dimethylbergenins erhaltene rohe Produkt (s. oben) wurde aus wäßrigem Alkohol (10 g des Produktes aus 150 ccm Alkohol + 300 ccm Wasser) umkrystallisiert. Dabei scheiden sich langsam schöne ungefärbte flache Nadeln vom Schmelzp. 84° aus.

Nur die völlig reine, sorgfältigst getrocknete Substanz besitzt diesen Schmelzpunkt. Schon beim abermaligen Schmelzen in derselben Capillare schmilzt die Substanz gewöhnlich bei 77—78°. Bei der letzten Temperatur schmelzen gewöhnlich Präparate nach der Destillation unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck.

I. 0,1831 g Subst.: 0,4087 g CO_2, 0,0875 g H_2O. — II. 0,1384 g Subst: 0,3104 g CO_2, 0,0652 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_5$ Ber. C 61,01 H 5,01
Gef. „ 60,87, 61,15 „ 5,16, 5,27.

Molekulargewichtsbestimmung. I. 0,2790 Subst., 16,7 g Benzol, 0,359° Gefrierpunktsdepr. — II. 0,4821 Subst., 16,7 g Benzol, 0,600° Gefrierpunktsdepr.

$C_{12}H_{12}O_5$ Ber. M 236 Gef. 233, 240.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und vielen üblichen organischen Lösungsmitteln. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in heißem etwas löslich. In Alkalien löst sie sich in der Kälte nicht. Über das Verhalten gegen heiße Alkalien vgl. unten. Die Substanz wird durch Kochen mit 18-proc. Salzsäure nicht verändert. Die Lösungen geben mit $FeCl_3$ keine Färbung. Ein Hydroxylbestimmungsversuch nach Zerewitinoff zeigte, daß die Substanz kein Hydroxyl enthält.

Methoxylbestimmung. 0,1036 g Subst.: 13,7 ccm, 0,09534 n-$AgNO_3$-Lösung.

$C_9H_3O_2(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 39,41 Gef. 39,72.

Digitized by Google

Titration der Lactongruppe. 0,4550 g Subst. Nach dem Erwärmen bis zum Auflösen mit 35,24 ccm $^n/_{10}$-NaOH und nach dem Erkalten wurden für Rücktitrieren mit Phenolphtalein 15,8 ccm $^n/_{10}$-HCl-Lösung verbraucht.

$C_{12}H_{12}O_5$ Ber. M 236 Gef. Äquiv. 234,7.

Die Einwirkung von heißen Alkalien auf Trimethoxy-isocumarin.

1. 1,18 g Subst. wurden 5 Minuten mit 50 ccm $^n/_{10}$-NaOH-Lösung unter Rückfluß gekocht, wobei eine durchsichtige Lösung erhalten wurde. Nach dem Erkalten wurden 4 ccm $^n/_2$-Salzsäure zugesetzt. Nach einer Stunde begannen große durchsichtige Prismen auszufallen, die nach einem Tag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Es wurden 1,1 g Subst. erhalten, die bei 122—128° unter Zersetzen schmolz. Nach dem Erwärmen in einer Capillare bei 200° und nach dem Erkalten erstarrt die Substanz und schmilzt dann bei 72—76°. Aus Benzol krystallisiert die Substanz mit $^1/_2$ Mol Krystallbenzol.

0,6981 g Subst. verloren bei 100° und 14 mm 0,0944 g.

$C_{12}H_{14}O_6 . {}^1/_2 C_6H_6$ Ber. Benzol 13,31 Gef. 13,52.

Beim Destillieren dieser Verbindung unter gewöhnlichem Druck geht zuerst Benzol und dann gegen 340° ein Öl über, welches bald krystallinisch erstarrt. Nach einmaligem Umlösen aus wäßrigem Alkohol war die erhaltene Substanz völlig rein und hatte alle Eigenschaften des Trimethoxy-isocumarins.

2. 1,18 g Trimethoxy-isocumarins wurden 2 Minuten mit 20 ccm $^n/_2$-NaOH gekocht. Zur erhaltenen hellgelben Lösung wurden nach dem Erkalten 18 ccm $^n/_2$-HCl-Lösung zugesetzt und durch die auf diese Weise erhaltene schwach alkalisch reagierende Lösung wurde während 2 Stunden ein CO_2-Strom durchgeleitet. Dabei schied sich langsam ein weißes krystallinisches Pulver aus. Nach dem Waschen und Trocknen wurden 1,05 g des Pulvers vom Schmelzp. 180—185° erhalten. Zur Reinigung wurde es aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei langsam schöne klare Prismen vom Schmelzp. 185—186° ausfielen.

0,1277 g Subst.: 0,2715 g CO_2, 0,0610 g H_2O.

$C_{24}H_{26}O_{11}$ Ber. C 58,78 H 5,31 Gef. C 57,99 H 5,34.

Die Zusammensetzung der Substanz ist der von Bamberger[1]) aus dem Isocumarin erhaltenen Substanz analog, doch macht schon die Ausscheidungsmethode der Substanz die von Bamberger für seine Substanz vorgeschlagene Strukturformel wenig wahrscheinlich. Die Struktur unserer Substanz wurde von uns bis jetzt nicht untersucht.

[1]) B. 27, 208 (1894).

Digitized by Google

Oxydation des 4,5,6-Trimethoxy-isocumarins.

2,36 g Trimethoxy-isocumarin wurden in 100 ccm $^n/_{10}$-NaOH aufgelöst, und zu dieser Lösung wurde portionenweise (10 ccm + 10 ccm + 10 ccm + 5 ccm) 10-proc. Permanganatlösung zugesetzt. Die ersten Zugaben entfärbten sich rasch in der Kälte, die beiden letzteren erst nach ziemlich anhaltendem Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade. Dann wurde das gebildete Mangandioxyd abgesogen und mit siedendem Wasser gewaschen. Zum ungefärbten Filtrat wurden 20 ccm $^n/_2$-HCl-Lösung zugesetzt, und die Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 20 mm Druck bis zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mehrmals mit siedendem Alkohol extrahiert, und dann der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde eine halbe Stunde mit 20 ccm 20-proc. Salzsäure gekocht und dann auf dem Wasserbad bis zur Trockne abgedampft. Die dabei verbleibende krystallinische Masse wurde mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Benzol bearbeitet; die nicht gelösten Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde ungefähr 1 g vom Schmelzp. 140—143° erhalten. Nach Umkrystallisieren aus einer kleinen Menge heißen Wassers mit Knochenkohle wurden schöne, klare, stark lichtbrechende Prismen vom Schmelzp. 145—146° gewonnen.

0,1185 g Subst: 0,2326 g CO_2, 0,0573 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_7$	Ber.	C 53,34	H 5,18
	Gef.	„ 53,53	„ 5,41.

Die Säure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Mit Benzol gibt sie eine in Wasser so gut wie unlösliche Krystallverbindung, die auch in kochendem Benzol fast unlöslich ist. Die wäßrige Lösung der Säure gibt mit starken $FeCl_3$-Lösungen einen braungelben Niederschlag. In Alkohol löst sich die Säure leicht, leicht auch in Lösungen von Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen durch Säuren zurückgefällt. Aus wäßrigen Lösungen scheidet sie sich nur langsam aus.

Die Substanz stellt die *3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure* (VI)

Digitized by Google

vor, wie es der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der unten beschriebenen synthetischen Säure beweist.

Anhydrid der 3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure (VII).

0,65 g der Säure vom Schmelzp. 145° wurde im Vakuum bei 14 mm destilliert. Dabei ging zuerst Wasser, dann ein fast ungefärbtes Öl über, welches bald krystallisierte. Bei Umlösen aus 25 ccm Benzol unter Zusatz von 35 ccm Petroleumäther wurden kleine weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 124—125° erhalten. Die Substanz ist in Benzol leicht löslich. Beim Stehen an der Luft werden benzolische Lösungen trübe. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich, beim Kochen mit Wasser wird sie in die Ausgangssäure vom Schmelzp. 145° verwandelt. Das Anhydrid löst sich in der Kälte in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten, wobei hellgelbe Lösungen sich bilden. Beim Ansäuern dieser gelben Lösungen scheidet sich das unveränderte Anhydrid aus. Beim Erwärmen der gelben Lösungen verschwindet die gelbe Färbung, und dann fällen Mineralsäuren die Trimethoxy-homophtalsäure vom Schmelzp. 145° aus.

Die analogen Erscheinungen wurden von Dieckmann[1]) am Homophtalsäureanhydrid beobachtet.

0,1591 g Subst: 0,3338 g CO_2, 0,0691 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_6$	Ber.	C 57,42	H 4,77
	Gef.	„ 57,15	„ 4,82.

Synthese der 3,4,5-Trimethoxy-homophtalsäure (VI).

Reduktion der 4-Oxy-3,5-dimethoxy-phtalid-carbonsäure. 4 g der nach Alimchandani und Meldrum[2]) erhaltenen bei 100° getrockneten Oxy-dimethoxy-phtalidcarbonsäure vom Schmelzp. 187° wurden mit 8,7 ccm konstant siedender Jodwasserstoffsäure versetzt und nach dem Zusatz von 0,36 g rotem Phosphor wurde das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Säure löst sich allmählich und nach 1 Stunde fällt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus. Das Wasser und die Jodwasserstoffsäure wurden

[1]) B. 47, 1428 (1914). [2]) Soc. 117, 968 (1920).

Digitized by Google

unter vermindertem Druck abgedampft; zum Rückstand wurden noch 5 ccm Jodwasserstoffsäure zugesetzt und das Gemisch noch 2 Stunden gekocht, dann die Flüssigkeit wiederum im Vakuum bis zur Trockne abgedampft.

Der trockne Rückstand wurde mit heißer Sodalösung bearbeitet und die Lösung schnell vom überschüssigen Phosphor abfiltriert. Wegen der schnellen Oxydation der erhaltenen Lösung durch den Luftsauerstoff wurden die nachfolgenden Operationen in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu der auf obige Weise erhaltenen Lösung wurde die Lösung von 3,8 g Ätznatron in 20 ccm Wasser und 8 ccm Dimethylsulfat zugesetzt, und das Gemisch unter Kühlung mit Schneewasser gerührt, so daß die Temperatur bei 15° blieb. Nach 1 Stunde wurden nochmals dieselben Mengen von Alkali und Dimethylsulfat zugesetzt, und nach neuem einstündigem Umrühren wurde die Lösung eine halbe Stunde gekocht, nach dem Abkühlen mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Congo angesäuert, mit Knochenkohle gekocht, wiederum abgekühlt und mit 10 ccm Benzol durchgeschüttelt. Nach 5—10 Minuten fingen an, fast ungefärbte Krystalle der Krystallbenzol-Verbindung der Trimethoxyhomophtalsäure auszufallen. Am folgenden Tage wurden die Krystalle abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde 1 g der reinen Trimethoxy-homophtalsäure vom Schmelzp. 146° erhalten. Die Säure selbst, wie auch das durch Destillation daraus erhaltene Anhydrid erwiesen sich identisch mit den durch Oxydation des Dimethylbergenins erhaltenen Substanzen.

3,4,5-Trimethoxy-phtalsäure (XI).

Die dritte Substanz, die aus dem Oxydationsprodukt von Dimethylbergenin erhalten wurde, wurde aus Äther umkrystallisiert und im Vakuum destilliert, wobei sie bei 226° und 17 mm Druck unzersetzt überging. Bei der neuen Krystallisation aus absolutem Äther schied sie sich in langen Nadeln vom Schmelzp. 139—140° aus.

I. 0,1266 g Subst.: 0,2560 g CO_2, 0,0481 g H_2O. — II. 0,1061 g

Digitized by Google

Subst.: 0,2168 g CO_2, 0,0406 g H_2O. — III. 0,1432 g Subst.: 0,2914 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_6$	Ber.	C 55,46	H 4,20
	Gef.	„ 55,15, 55,73, 55,46	„ 5,22, 4,25, 4,43.

Methoxylbestimmung. 0,1169 g Subst.: 15,2 ccm, 0,09534 n-$AgNO_3$-Lösung.

$C_6H_3O_3(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 38,08 Gef. 38,42.

Die Substanz ist geschmacklos, löst sich nicht in kaltem Wasser und löst sich langsam in der Kälte in Ätzalkalien. Beim Erwärmen löst sie sich leicht in Wasser, wobei stark saure Lösungen sich bilden.

Titration des Anhydrids. 0,2106 g Subst. wurden in 26,3 ccm 0,1016 n-NaOH-Lösung unter Erwärmen aufgelöst; nach dem Erkalten wurden für Rücktitrieren 10 ccm 0,0991 n-HCl-Lösung verbraucht.

$C_{11}H_{10}O_6$ Ber. M 248 Gef. 249,4.

Beim Verdampfen der Lösungen, die durch Erwärmen des Anhydrids mit Wasser erhalten wurden, scheiden sich weiße Blättchen aus, die ziemlich gut in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem löslich sind. Die Substanz hat einen stark sauren Geschmack.

Bei sehr langsamer Erwärmung in einer Capillare verliert die Substanz Wasser und schmilzt bei 140°. Bei schnellerem Erwärmen schmilzt sie unscharf bei höherer Temperatur, und wenn die Temperatur der Flüssigkeit vor dem Eintauchen der Capillare bis 170° erwärmt wurde, so schmilzt sie bei 176—177° unter Zersetzung (H_2O-Abspaltung unter Bildung des Anhydrids).

Die oben beschriebenen Eigenschaften des Anhydrids und der Säure lassen keinen Zweifel zu, daß sie mit dem 3,4,5-Trimethoxy-phtalsäureanhydrid und der 3,4,5-Trimethoxy-phtalsäure identisch sind.

Die Einwirkung von Alkalien auf das Bergenin.

Wie schon angegeben wurde, löst sich das Bergenin leicht in Ätzalkalien. Ohne Luftzutritt sind die Lösungen sogar in ziemlich starken Alkalien beständig. Beim Kochen mit stärkeren Alkalilösungen wird das Bergenin verändert, wobei Spaltungsprodukte, zum Teil feste, zum Teil ölförmige nach Furfurol riechende, sich bilden. Sie wurden bis jetzt nicht näher untersucht. Klarere Resultate erhielten wir

Digitized by Google

sofort bei Untersuchung der Produkte, die bei der Kalischmelze des Bergenins entstehen.

Zu 300 g Ätzkali, die in einem Nickeltiegel geschmolzen und bis auf 200° erwärmt waren, wurden während 10 Minuten unter Durchrühren 10 g Bergenin zugesetzt. Die Masse schäumt stark und wird erst gelb, dann braun. Nach 1 Stunde hört das Schäumen auf und das Reaktionsgemisch stellt eine dicke homogene Masse vor. Nach dem Erkalten wurde sie in 200 ccm heißem Wasser aufgelöst. Die erhaltene dunkle Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde dessen Rückstand, ein braues Öl, mit Äther aufgenommen. Das nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung gebliebene Öl wurde 5 Tage stehen gelassen. Dabei schied das Öl Krystalle aus, die abgesogen, mit einer kleinen Menge Äther gewaschen und aus 15 ccm heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Nach Absaugen und Trocknen wurden 0,25 g von schön gebildeten bräunlichen, nadeligen Krystallen erhalten, die bei 210° dunkel wurden und bei 242° unter Zersetzung schmolzen. Beim Destillieren der Substanz unter vermindertem Druck ging sie als ein ungefärbtes Öl über, welches bald zu Nadeln erstarrte, die beim Erwärmen in einer Capillare dieselben Erscheinungen, wie oben, zeigten. Wäßrige Lösungen der Substanz geben mit $FeCl_3$ eine braune Färbung.

Ebensolche Eigenschaften besitzt die von Graebe[1]) erhaltene 3,5-Dioxy-4-methoxybenzoesäure (IX).

Azofarbstoffe aus dem Bergenin.

Wie schon angegeben wurde, kann das Bergenin als zweite Komponente in Azofarbstoffe, und zwar nicht nur mit einer, sondern auch mit zwei Molekeln Diazoniumsalz, eintreten.

1. 1,5 g Bergenin und 1 g Pottasche wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Zur erkalteten Lösung wurde auf einmal

[1]) Graebe u. Martz, Ber. 36, 216; Graebe, Ber. 36, 660 (1903).

Digitized by Google

die Lösung von Phenyldiazoniumchlorid aus 0,395 g Anilin zugesetzt. Das Gemisch wird sofort dunkelrot. Nach 1 Stunde wurde es bis zur sauren Reaktion auf Congo mit Salzsäure angesäuert, wobei sofort ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Er wurde abgesogen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach Absaugen und Trocknen wurden 1,1 g orangerote Nadeln erhalten, die beim Erwärmen in einer Capillare sich bei 200° ohne Schmelzen zersetzen.

16,58 mgr Subst.: 0,97 ccm N (26°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}O_9.N_2.C_6H_5$ Ber. N 6,45 Gef. 6,52.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, lößt sich leicht in heißem Alkohol, in Ätzalkalien und in Pottaschelösungen.

2. 0,44 g des beschriebenen Phenylazo-bergenins wurden in der Lösung von 0,5 g Pottasche in 20 ccm Wasser aufgelöst, und zur erhaltenen Flüssigkeit wurde die Lösung von Phenyldiazoniumchlorid aus 0,13 g Anilin-Chlorhydrat zugesetzt. Das Gemisch blieb einige Stunden stehen, dann wurde es auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert, angesäuert und 12 Stunden stehen gelassen. Der ausgefallene braune Niederschlag wog nach dem Absaugen und Trocknen 0,15 g. Der Farbstoff ist, wie in kaltem, so in heißem Wasser und Alkohol unlöslich. Für die Reinigung wurde er in 5 ccm $^n/_{10}$-Pottaschelösung gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

12,81 mg Subst.: 1,112 ccm N (16°, 758 mm); 6,197 mg Subst.: 0,537 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}O_9(N_2C_6H_5)_2$ Ber. N 10,41 Gef. N 10,14 10,34.

Die beiden Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade bräunlichgelb bis braun.

Außerdem wurden Azofarbstoffe auch mit einer Reihe anderer Diazoverbindungen dargestellt, wie mit p-Nitranilin, α- und β-Naphtylamin, Benzidin u. a. Die Beschreibung dieser Farbstoffe wird später veröffentlicht.

Aminobergenin (X).

2 g Phenylazo-bergenin wurden in 10 ccm kochenden Alkohols aufgelöst, und zu dieser Lösung wurden 15 ccm Zinnchlorürlösung zugesetzt, die aus 40 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und

Digitized by Google

100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 bereitet wurde. Das Gemisch kocht auf, und die Lösung wird fast farblos. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, und nach dem Lösen des Rückstandes in Wasser wurde in die Lösung Schwefelwasserstoff bis zur völligen Fällung des Zinnsulfids eingeleitet. Das Zinnsulfid wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen; das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffs erwärmt. Der feste Rückstand wurde dann in 10—15 ccm Wasser gelöst und die Lösung stehen gelassen. Bald fing das freie Aminobergenin an, sich in hellgelben Nadeln auszuscheiden, nach Absaugen und Trocknen 0,56 g. Nach Zusatz von 0,4 g Natriumbicarbonat zum Filtrat fielen noch 0,5 g Aminobergenin aus. Die Substanz kann durch Umkrystallisieren aus wenig kaltem Wasser gereinigt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Aminobergenin enthält 3 Molekeln Krystallwasser, wie es die Wasserbestimmung in einem durch Pressen zwischen Fitrierpapier getrockneten Präparat zeigt.

0,5082 g Subst.: 0,0711 g Gewichtsverlust bei 100°. — 0,2325 g Subst.: 0,0319 g Gewichtsverlust bei 100°.

$C_{14}H_{17}O_9N \cdot 3H_2O$ Ber. H_2O 13,61 Gef. H_2O 13,72, 13,99.

Das Hydrat des Aminobergenins verwittert leicht an der Luft. Beim Erwärmen in einer Capillare erweicht es bei 100° und schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Das wasserfreie Aminobergenin schmilzt bei 244° unter Zersetzung.

0,1226 g Hydrat: 0,1921 g CO_2, 0,0584 g H_2O.

$C_{14}H_{17}O_9N \cdot 3H_2O$ Ber. C 42,33 H 5,79 Gef. C 42,73 H 5,33.

22,6 mg wasserfreies Aminobergenin: 0,799 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{17}O_9N$ Ber. N 4,08 Gef. N 4,03.

Das Aminobergenin ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Neutrale und saure Lösungen des Aminobergenins sind an der Luft beständig, alkalische werden bald dunkel.

Diazotierung.

Zu 1,5 g des Aminobergenins wurden 1 ccm rauchender Salzsäure und dann 15—20 g Eis zugesetzt. Der dabei erhaltene Brei von Aminobergeninchlorhydrat wurde mit 1 ccm 20-proc. Natriumnitritlösung diazotiert. Bei den ersten Tropfen der Nitritlösung erhält die Lösung eine intensiv gelbe Färbung und allmählich geht der fast ungefärbte Niederschlag in

Digitized by Google

den gelben der Diazoverbindung über. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Niederschlag abgesogen und in 10—20 ccm kochenden Wassers gelöst. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung hellgelbe, glänzende, prismatische Krystalle aus, nach dem Absaugen und Trocknen 0,75 g.

Die Krystalle enthalten kein Chlor. Die Bestimmung des Stickstoffs und des Krystallwassers zeigt, daß die Substanz das dem Aminobergenin entsprechende *Diazooxyd* ist, das mit 2 Molekeln Krystallwasser krystallisiert.

0,2322 g Subst.: 0,0207 g Gewichtsverlust bei 100°. — 13,1 mg Subst.: 0,843 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{14}H_{14}O_9N_2 \cdot 2H_2O$ Ber. H_2O 9,02 N 7,15
Gef. „ 8,92 „ 7,32.

Bei Erwärmen in einer Capillare fängt, wie die wasserfreie, so auch die krystallinische Verbindung an, gegen 180° sich dunkel zu färben, bei 200° erweichen sie und bei weiterem Erhöhen der Temperatur zersetzen sie sich allmählich.

Beim Erwärmen des Diazooxyds in alkalischer Lösung mit Resorcin bildet sich ein roter Farbstoff, der beim Ansäuern der Lösung ausfällt.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Trimethoxy-isocumarin und auf Trimethoxy-isocumarin-carbonsäure.

1 g Trimethoxy-isocumarin vom Schmelzp. 84° und 25 ccm 8,6-proc. alkoholischer Ammoniaklösung wurden in einem Schmelzrohr 7 Stunden auf 120—130° erwärmt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft und der feste Rückstand aus 100 ccm heißem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Nach Abfiltrieren und Erkalten schieden sich ungefärbte Nadeln vom Schmelzp. 165—167° (0,85 g) aus. Die Substanz ist löslich in Ätzalkalien; aus alkalischen Lösungen scheidet sich die unveränderte Substanz beim vorsichtigen Ansäuern aus; sie ist auch in starken Mineralsäuren löslich, in Alkohol löst sie sich leicht.

8,97 mg Subst.: 0,470 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$ Ber. N 5,96 Gef. N 5,93

Der Gehalt an Stickstoff entspricht der Zusammensetzung des *Trimethoxy-isocarbostyrils* (XII).

Digitized by Google

Beim Kochen des Trimethoxy-isocarbostyrils mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure entwickelt sich Methyljodid, und es bildet sich der mikrokrystallinische Niederschlag einer Substanz, die in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Essigester und Benzol nicht nur in der Kälte, sondern auch beim Kochen schwer löslich ist. Mit Eisenchlorid gibt sie eine blaue Färbung, die leicht in eine grüne übergeht. Die Substanz löst sich in Ätzalkalien; daraus fällen sie Säuren unverändert aus. Alkalische Lösungen werden an der Luft braun. Beim Erwärmen bis 250° schmilzt die Substanz noch nicht. Der N-Gehalt entspricht der Zusammensetzung des *Tetraoxg-isochinolins* (Trioxy-isocarbostyrils).

10,7 mg 0,691 ccm N (21°, 753 mm).

$C_9H_7O_4N$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,43.

0,5 g Trimethoxy-isocumarin-carbonsäure vom Schmelzpunkt 254° wurde 1 Stunde mit 25 ccm 20-proc. Ammoniak auf einem kochenden Wasserbade erwärmt, dann wurde die Lösung im Vakuum bis auf 5 ccm eingedampft und mit Säure angesäuert. Dabei fiel ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, welcher nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 0,4 g wog.

Nach Umkrystallisieren aus 80-proc. Essigsäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches bei Erwärmen in einer Capillare bei 260° erweichte und bei 280° unter Zersetzung schmolz. Die Substanz ist in Wasser und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; sie löst sich leicht in Ätzalkalien und in Alkalicarbonaten. Nach der Stickstoffbestimmung liegt die Trimethoxy-isocarbostyril-carbonsäure (XIII) vor.

22,6 mg Subst.: 0,554 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}O_6N$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,08.

Ein bedeutender Teil dieser Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, die unserem Laboratorium vom Trust „Dubitel“ („Gerber“) überlassen wurden.

Digitized by Google

Zur Frage der Konstitution der Oxime;

von *Jakob Meisenheimer* und *Walter Theilacker.*

(10. Mitteilung[1]) zur Kenntnis der Oxime und der Beckmannschen Umlagerung).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 23. Februar 1929.)

I.

Gegen die in zahlreichen Arbeiten des hiesigen Instituts vertretenen Ansichten über die Konstitution der Oxime sind von verschiedenen Seiten Einwendungen erhoben worden, die nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

In Gemeinschaft mit H. Lange und W. Lamparter[2]) habe ich *4 Monoxime* und *4 Dioxime des p-Methoxy-benzils* beschrieben und von den Dioximen das höchstschmelzende, wegen der Analogie seiner Eigenschaften mit dem gewöhnlichen *α-Benzildioxim*, als α-Dioxim bezeichnet; den Schmelzpunkt dieses α-p-Methoxy-benzildioxims haben wir mit 206—207° angegeben. Bedauerlicherweise hatten wir dabei übersehen, daß dieselbe Substanz gleichzeitig von G. Ponzio und V. Bernardi[3]) dargestellt und schon vor unserer Veröffentlichung unter der Bezeichnung *„β"-Phenyl-p-anisyl-glyoxim* beschrieben worden war.

Leider werden in der Chemie der aliphatischen und aliphatisch-aromatischen *Glyoxime* die Präfixe *α* und *β* in anderem Sinne verwendet, als es bei den *Benzildioximen* allgemein üblich ist. Um Verwirrungen zu vermeiden, sind in dieser Abhandlung die Ponzioschen Bezeichnungen stets in Anführungsstriche gesetzt: „α" ist gleich *γ* (*amphi*), „β" gleich *α* (*anti*); die in Klammer beigefügten Konfigurationsangaben *amphi* und *anti* sind den Ergebnissen meiner Arbeiten entsprechend gewählt.

Den Schmelzpunkt ihres „β"-Phenyl-p-anisyl-glyoxims haben Ponzio und Bernardi wesentlich höher als wir, bei 223° gefunden; Ponzio[4]) schließt aus dieser Schmelz-

[1]) 9. Mitteilung: A. **468**, 202 (1929).
[2]) A. **444**, 94 (1925).
[3]) G. **53**, 813 (1923).
[4]) B. **61**, 1317 (1928).

Digitized by Google

punktsdifferenz nicht etwa nur auf eine Verunreinigung unseres Präparates, sondern glaubt daraus, *ohne jede weitere experimentelle Prüfung*, folgern zu dürfen, daß „auch die Existenz der anderen 3 Dioxime, die bei 176°, 89° und 114° schmelzen, fraglich ist und nicht mehr als eine experimentelle Bestätigung der Hantzsch-Wernerschen Theorie angesehen werden darf".

Um Klarheit zu schaffen, haben wir sowohl die Versuche von Ponzio und Bernardi, wie unsere eigenen wiederholt. Wir stellten fest, daß man nach der Methode von Ponzio mit 40—50 Proc. Ausbeute ein p-Methoxybenzildioxim mit dem von ihm angegebenen Schmelzpunkt erhält, d. h. das Präparat schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei langsamem Erhitzen konstant bei 221° (unter Zers.), durch rasches Anheizen ließ sich der Zersetzungspunkt bis 226° in die Höhe treiben. Bei längerem Liegen im Exsiccator ging der Schmelzpunkt langsam zurück (in 8 Wochen um 3—4°). Beim Nacharbeiten der Vorschrift von Lange[1]) fanden wir nun schon für das *α-4'-Methoxybenzil-7-monoxim* einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt, nämlich 95—96° statt 88—89°; eine Mischprobe mit dem noch vorhandenen Präparat von Lange schmolz bei 94—95°. Das daraus dargestellte Dioxim hatte aber auch wieder als Rohprodukt einen niedrigen Zersetzungspunkt (199—200°), durch 4maliges Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich indessen der Schmelzpunkt diesmal ohne Schwierigkeit auf 218° (bei langsamem Erhitzen) steigern und die Mischprobe mit dem Dioxim von Ponzio schmolz bei 219°. Das Nickelsalz zeigte den Schmelzpunkt 265° (Ponzio 264°); aus dem Nickelsalz wiedergewonnen schmolz auch unser Präparat genau wie das von Ponzio bei 221° (bei langsamem Erhitzen). An der Identität beider Präparate kann somit kein Zweifel sein. — Die Verunreinigung, die den Schmelzpunkt unseres Rohproduktes so stark drückt, ist nur eine ganz geringfügige, denn 1,5 g rohes α-Dioxim vom Schmelzpunkt 199—200° lieferten bei der Reinigung über das Nickelsalz 1,35 g, also 90 Proc. vollkommen reine Substanz.

[1]) B. 57, 285 (1924).

Digitized by Google

Um sicher zu sein, daß nicht infolge Verwendung unreinen α-Dioxims zur Herstellung des *Diacetylderivates* auch dessen Schmelzpunkt früher von uns mit 108° zu niedrig bestimmt sei, haben wir auch dieses aus reinstem α-Dioxim noch einmal dargestellt; die alte Angabe hat sich als richtig erwiesen.

Durch die Feststellung, daß der Schmelzpunkt unseres α-Dioxims von uns zu niedrig gefunden war, wird natürlich das Ergebnis unserer Versuche, daß das p-Methoxy-benzildioxim in 4 Isomeren auftritt, in keiner Weise erschüttert und konnte es auch gar nicht werden, da unsere Behauptung von der Existenz 4 verschiedener Isomerer durchaus nicht allein auf die Schmelzpunkte der Dioxime gegründet war, sondern auch auf die Schmelzpunkte der Derivate (Acetylderivate) und besonders auf das *total verschiedene chemische Verhalten der Isomeren.* Die Schmelzpunkte der labilen Vertreter dieser Körperklasse werden leicht zu niedrig gefunden; so habe ich z. B. zeigen können[1]), daß der Schmelzpunkt des gewöhnlichen α-Benzildioxims, der in der Literatur allgemein mit 237° angegeben wird, in Wirklichkeit wesentlich höher (bei 243—244°) liegt. In der letzten Mitteilung über Benzildioxime[2]) ist nachgewiesen worden, daß ebenso wie die p-Methoxy-benzildioxime auch die *Dioxime des 3- und 4-Methylbenzils* in je 4 Isomeren bestehen, und ich hoffe, nunmehr auch Herrn Ponzio überzeugt zu haben, daß tatsächlich unsymmetrisch substituierte Benzildioxime der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechend in 4 Isomeren auftreten können. Daß bei den Oximen des *Campherchinons* die der Theorie nach mögliche Isomerenzahl existiert, ist schon vor mir von M. O. Forster[3]) erwiesen worden, doch wird die Beweiskraft dieser Feststellung von Ponzio sonderbarerweise mit dem Hinweis abgelehnt, daß das Campherchinon kein wahres α-Diketon sei[4]). Nach meiner Ansicht ist das Campherchinon ein absolut richtiges α-Diketon, bei dem nichts falsch ist als der Name.

---

[1]) B. **57**, 281 (1924). [2]) A. **468**, 202 (1929).
[3]) Soc. **83**, 514 (1903) und **103**, 662 (1913).
[4]) G. **55**, 699, Anm. (1925).

Digitized by Google

Beim *2-Methyl-benzil* konnten nur 3 Dioxime gefaßt werden, die Isolierung des β-Dioxims ist nicht geglückt. Nachdem Ponzio[1]) gezeigt hat, daß durch Erhitzen nicht nur, wie längst bekannt, α-Benzildioxim in β-Dioxim, sondern auch umgekehrt β- in α-Dioxim umgelagert wird, ist zu erwarten, daß auch beim Erhitzen des stabilen α-2-Methylbenzil-dioxims das (in diesem Falle) labilere β-Dioxim in geringer Menge entsteht und so vielleicht gewonnen werden kann. Wir haben übrigens die Angaben von Ponzio nachgeprüft und können sie bestätigen: Erhitzt man vollkommen reines β-Benzildioxim (0,5 g), genau wie von Ponzio angegeben, nur eben über seinen Schmelzpunkt (210—215°), so läßt sich in der erkalteten Probe bereits mit der Nickelreaktion α-Dioxim (3 Proc.) nachweisen, während der weitaus größte Teil (88 Proc.) nur wenig verunreinigt zurück gewonnen wird. Ebenso wird β-Benzildioxim durch Kochen in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure in geringem Betrage (etwa 1 Proc. innerhalb 9 Stunden) in α-Dioxim umgewandelt. Natürlich ist es unzulässig, aus diesem Verhalten wie Ponzio[2]) zu schließen, daß α-Benzildioxim stabiler sei als β-Dioxim. Um das behaupten zu können, müßte nachgewiesen werden, daß unter den angeführten Bedingungen mehr als 50 Proc. α-Dioxim gebildet werden. Das ist aber keineswegs der Fall, denn erhitzt man umgekehrt α-Benzildioxim (ebenfalls 0,5 g) über seinen Schmelzpunkt, d. h. allerdings 30° höher als daß β-Dioxim, und läßt sofort erkalten, so sind noch 28 Proc. α-Dioxim unverändert und 50 Proc. in β-Dioxim umgewandelt, der Rest ist zersetzt. Der Vorgang ist einfach so aufzufassen, daß das System einem Gleichgewichtszustand zwischen α- und β-Benzildioxim zustrebt; das Gleichgewicht ist, der viel größeren Stabilität des β-Dioxims entsprechend, sehr stark nach der Seite des β-Dioxims verschoben, wird aber nie erreicht, da vorher totale Zersetzung erfolgt.

Ponzio ist der Ansicht, daß die Hantzsch-Wernersche Theorie nicht imstande sei, die Reaktionen der von ihm beschriebenen drei isomeren *Methyl-aryl-glyoxime* zu erklären; er tritt vielmehr für Strukturisomerie ein und formuliert seine 3 Dioxime in folgender Weise[3]):

„α" = $CH_3.C\left(:N\lessdot^{O}_{H}\right).C(:NOH).C_6H_5$

„γ" = $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$

„β" = „α" $\rightleftarrows$ „γ", d. h. ein Gleichgewicht zwischen „α" und „γ".

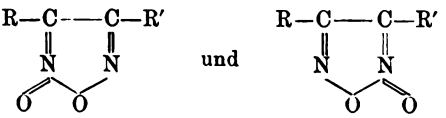
Von diesen Formulierungen ist ganz sicher die für das „β"-Dioxim gewählte falsch, und zwar aus zwei Gründen:

[1]) G. **53**, 317 und 714 (1923). [2]) G. **53**, 714 (1923).
[3]) B. **61**, 1319 (1928).

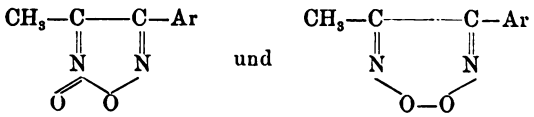
Digitized by Google

1. Es kann wohl eine Flüssigkeit eine Gleichgewichtsform zweier flüssiger Stoffe darstellen, nicht aber kann eine *einheitlich krystallisierende feste* Substanz ein Gleichgewicht, also ein Gemisch von zwei anderen Stoffen sein; tatsächlich sagt auch Ponzio nur eine Seite später: „es ist gänzlich ausgeschlossen, daß es sich (bei dem „β"-Dioxim) um eine Mischung von 2 Struktur- oder Raumisomeren handeln kann." 2. Das „β"-Dioxim gibt in essigsaurer Lösung ein schwer lösliches scharlachrotes Nickelsalz, die Nickelsalze des „α"- und „γ"-Dioxims dagegen sind gelblich-grün und in Essigsäure leicht löslich (vgl. Tab. S. 133); bei dieser Verschiedenheit der Eigenschaften ist es völlig unmöglich, daß das „β"-Dioxim ein Gemisch von „α"- und „γ"-Dioxim ist.

Dagegen macht die Formulierung der Ponzioschen Glyoxime vom Standpunkt der Hantzsch-Wernerschen Theorie aus nicht die geringsten Schwierigkeiten, wie im folgenden dargelegt werden soll: Die „β"-*Glyoxime* gleichen in allen Eigenschaften den α-Dioximen der Benzilreihe; sie haben den höchsten Schmelzpunkt, geben ein in Essigsäure unlösliches rotes Nickelkomplexsalz und ihre Diacyl-derivate liefern bei der Verseifung das Ausgangsdioxim unverändert zurück. Bei der Oxydation geben sie ein Gemisch zweier Dehydrierungsprodukte; in der Benzilreihe sind die letzteren einwandfrei als *strukturisomere Furoxane* erwiesen:



Von den beiden Oxydationsprodukten der Methyl-aryl-glyoxime betrachtet Ponzio das eine auch als *Furoxan*, das andere als *Peroxyd*:



Ob die letztere Formel nicht, trotz der von Ponzio dagegen geltend gemachten Bedenken, besser doch auch durch die entsprechende Furoxanformel zu ersetzen ist, braucht

Digitized by Google

Verhalten der Dioxime gegenüber Nickelacetat.

Art der Substituenten	C_6H_5— —C_6H_5	C_6H_5— —C_6H_4.OCH_3 (*p*)	C_6H_5— —C_6H_4.CH_3 (*o*)	C_6H_5— —C_6H_4.CH_3 (*m*)	C_6H_5— —C_6H_4.CH_3 (*p*)	C_6H_5— —CH_3	*p*-H_3CO.C_6H_4— —CH_3	C_6H_5— —H	*p*-H_3C.C_6H_4— —H	CH_3— —CH_3
α („β")-Dioxim (*anti*)	Nickelsalze unlöslich in Ammoniak und Essigsäure: braunrot	orangerot	orange	blutrot	blutrot	scharlachrot[2])	scharlachrot[4])	lachsfarben[6])	rotgelb[7])	scharlachrot[8])
β-Dioxim (*syn*)	kein Nickelsalz									
γ („α")-Dioxim (*amphi*)	Nickelsalze fallen in neutraler Lösung und sind löslich in Essigsäure: gelbgrün[1])	graugrün	grüngelb[1])	grüngelb[1])	grüngelb[1])	gelbgrün[3])	hellgelb[5])	gelb[6])	grüngelb[7])	
δ-Dioxim (*amphi*)		„	„	„	„					

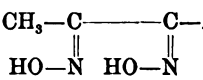
[1]) In essigsaurer Lösung langsam in α-Ni-Salz übergehend.
[2]) G. Ponzio, C. **1922**, I, 257.
[3]) L. Avogadro, G. **54**, 548 (1924).
[4]) G. Ponzio u. V. Bernardi, G. **53**, 816 (1923).
[5]) G. Ponzio, B. **61**, 1324 (1928).
[6]) G. Ponzio u. L. Avogadro, G. **53**, 27 u. 30 (1923).
[7]) L. Avogadro, G. **53**, 701 u. 702 (1923).
[8]) L. Tschugajew, B. **38**, 2521 (1905).

Digitized by Google

hier nicht diskutiert zu werden, da die Formulierung der „β"-Glyoxime durch diese Frage nicht berührt wird. Denn die „β"-Glyoxime stellen offenbar diejenige Form der Dioxime dar, die ohne räumliche Verschiebung eines Sauerstoffatoms gar kein Dehydrierungsprodukt liefern kann; die Oxydation *muß* daher mit einer Umlagerung verbunden sein und deshalb ist in diesem Falle, ebenso wie bei den α- und β-Benzildioximen, ein Rückschluß aus der Formel des Dehydrierungsproduktes auf die Konfiguration des Ausgangsmaterials nicht möglich. *Die „β"-Dioxime sind wegen ihrer Analogie mit den α-Benzildioximen als die anti-Formen zu betrachten.*

Ponzio ist zu der Ansicht, daß sein „β"-Dioxim ein Gemisch oder, wie er sagt, ein Gleichgewicht zwischen „α"- und „γ"-Form sei, dadurch veranlaßt worden, daß er offenbar — es geht dies aus seinen Ausführungen (S. 1319) hervor — der Auffassung ist, daß ein einheitlicher Stoff nicht zwei verschiedene Oxydationsprodukte liefern könne und daß während der Oxydation eine Umlagerung ausgeschlossen sei. Das würde zu der Konsequenz führen, daß auch alle unsymmetrisch substituierten α- und β-Dioxime der Benzilreihe, die ja stets ein Gemisch von α- und β-Furoxan bei der Oxydation liefern, Gemenge wären, daß dagegen das α- und das β-Dioxim des gewöhnlichen Benzils ein und dieselbe Konfiguration hätten, weil sie nur ein Furoxan ergeben!

Die „α"-*Glyoxime* von Ponzio sind in Parallele zu stellen mit den γ-, bzw. δ-Dioximen der Benzilreihe. Sie sind weniger beständig als die „β"-(α-)Formen, geben in neutraler Lösung gelbgrüne Nickelsalze und ihre Acylderivate werden durch Verseifung in die Dioximanhydride (*Furazane*) umgewandelt. Bei der Oxydation liefern sie ein einziges Furoxan und entstehen durch Reduktion glatt aus diesem zurück. Die „α"-Glyoxime haben also *amphi*-Konfiguration und zwar sind die Hydroxylgruppen (das ergibt sich auch aus der von Ponzio angenommenen Furoxanformel) der Alkylgruppe zugewandt:

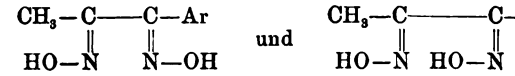


„γ"-*Glyoxime* sind bisher nicht in reinem Zustande isoliert worden; in ihren Eigenschaften stehen sie den γ- bzw. δ-Dioximen der Benzile nahe, soweit hier ein Urteil mög-

Digitized by Google

lich ist. Sie sind sehr unbeständig, ihre gelbgrünen Nickelsalze sind in Essigsäure leicht löslich. Die Oxydation führt zu einem einheitlichen Dehydrierungsprodukt, das allerdings Ponzio, wie bereits ausgeführt, für ein Peroxyd, nicht für ein Furoxan hält. Gerade der nahe Zusammenhang mit den „γ"-Dioximen macht indessen meiner Ansicht nach die Furoxanformel wahrscheinlicher; die von Ponzio beobachteten Reaktionen reichen keineswegs hin, diese Möglichkeit auszuschließen.[1]) Will man sich Ponzios Peroxydformel anschließen, so ergibt sich für die „γ"-Glyoxime die *syn*-Konfiguration, entsprechend den β-Benzildioximen; die Nickelreaktion macht das aber sehr unwahrscheinlich.

Vergleichen wir die oben aus den Reaktionen der Methyl-aryl-glyoxime abgeleiteten Raumformeln mit den *allgemeinen Erfahrungen über die Beständigkeit raumisomerer Oxime*, so finden wir eine ausgezeichnete Übereinstimmung: Die Methylgruppe wirkt auf das Oximido-hydroxyl sehr stark anziehend[2]); dementsprechend sollten von den Methyl-aryl-glyoximen *die* beiden Formen die beständigsten sein, die Methyl und Hydroxyl in *syn*-Stellung enthalten, also:



Tatsächlich erteilten wir oben die erste Formel den weitaus stabilsten „β"-, die zweite den an Beständigkeit ihnen folgenden „α"-Formen. Auch daß die erste Anordnung stabiler sein muß als die zweite, läßt sich aus den anderen Orts gewonnenen Erfahrungen herleiten: In der Benzilreihe sind ebenfalls die *amphi*-Dioxime labiler als die *anti*-Dioxime.

---

[1]) Einer der Gründe, die von Ponzio für die Peroxydformel angeführt werden, ist der, daß das „Peroxyd" im Gegensatz zum „Furoxan" durch kurzes Kochen mit Natriumäthylat-lösung nicht verändert wird. Das ist aber wohl kaum ein grundsätzlicher Unterschied, sondern nur ein Unterschied des Grades; auch *Diphenyl-furoxan* ist gegen kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali beständig, wird dagegen durch 2 stündiges Kochen mit 30-proc. methylalkoholischem Kali nahezu völlig zerstört. Als Hauptreaktionsprodukt wurde *Benzoesäure* festgestellt.

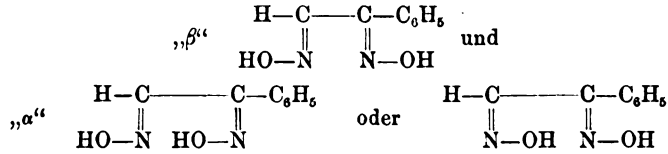
[2]) J. Meisenheimer u. P. Zimmermann, A. 446, 207 (1926).

Digitized by Google

Die beiden außer den angegebenen noch theoretisch möglichen Formen

müssen, wegen der stark anziehenden Kraft der Methylgruppe, sehr instabil sein; tatsächlich sind diese beiden Formen bisher nicht, bzw. nicht rein (Ponzios „γ"-Glyoxime) dargestellt worden.

Analoge Formeln ergeben sich für die nur *einseitig und zwar durch Arylgruppen substituierten Glyoxime*, d. h. das „β"-*Phenylglyoxim* ist als *anti*-, das „α"-*Phenylglyoxim* als *amphi*-Form aufzufassen:



Mit dieser Formulierung des „β"-*Glyoxims* stimmt überein, daß es ein in verdünnter Essigsäure schwer lösliches Nickelsalz gibt und daß es nach Ponzio bei der Kuppelung mit Phenyl-diazoniumsalzen in *α-Benzildioxim* übergeht, nicht dagegen, daß es bei der Oxydation nur ein einziges Dehydrierungsprodukt liefert und bei der Reduktion aus diesem glatt zurückgebildet wird; man mag das Dehydrierungsprodukt auffassen, wie man will, als Furoxan oder als Peroxyd, entweder sollte bei der Reduktion ein *amphi*- oder ein *syn*-Dioxim entstehen, niemals aber eine *anti*-Form. Ponzio[1]) sieht in diesem Verhalten einen Beweis dafür, daß die Hantzsch-Wernersche Theorie eine widerspruchsfreie Deutung der Glyoxime nicht gestattet. Diese Schlußfolgerung ist aber nicht stichhaltig; sie wäre es nur dann, wenn alle 4 theoretisch möglichen Phenylglyoxime bekannt und einigermaßen stabil wären, wie das in der Benzilreihe der Fall ist. Hier sind aber nur 2 Dioxime so beständig, daß sie bisher isolierbar waren; man kann daher nicht er-

[1]) Vgl. z. B. G. 55, 698 (1925).

Digitized by Google

warten, daß bei der Reduktion der Dehydrierungsprodukte dasjenige Dioxim wirklich zu fassen ist, das den sterisch entsprechenden Bau besitzt, sondern wenn dieses zu instabil ist, wird man statt seiner das stabilere Umlagerungsprodukt zu gewärtigen haben. Unter derartigen Umständen ist also ein Rückschluß aus der Konstitution des Furoxans (Peroxyds) auf die Konfiguration des Dioxims unzulässig; dann müssen die andern, oben erwähnten Eigenschaften die Entscheidung bringen. So sind ja auch die „*γ*"-*Methyl-arylglyoxime* von Ponzio so labil, daß sie wegen ihrer Neigung zur Umlagerung in die „*β*"-Glyoxime bisher nicht in reinem Zustand haben gewonnen werden können; wären sie nur noch *etwas* unbeständiger, so würden auch in diesem Falle die „*β*"-Glyoxime als „direkte" Reduktionsprodukte der Peroxyde auftreten, und die sterischen Zusammenhänge gerieten in Verwirrung.

Im Widerspruch mit der hier vertretenen Auffassung des „*α*"-*Phenylglyoxims* als *amphi*-Dioxim steht nach Ponzio die Tatsache, daß bei der Kuppelung mit Phenyl-diazoniumsalz nicht *γ*-, sondern *β*-(*syn*-)Benzildioxim entsteht. Ponzio ist der Ansicht, daß bei dieser Kuppelungsreaktion Umlagerungen ausgeschlossen seien; die Tatsachen sprechen aber für das Gegenteil. Denn das „*α*"-Phenylglyoxim hat mit seinem Kuppelungsprodukt, dem *β*-Benzildioxim, gar keine Ähnlichkeit in *den* Eigenschaften, die die Zugehörigkeit in den stereochemischen Reihen kennzeichnen; „*α*"-Phenylglyoxim gibt ein Nickelsalz in neutraler Lösung, *β*-Benzildioxim bildet kein Nickelsalz, die Acyl-derivate des ersteren liefern bei der Verseifung *Furazan*, die des *β*-Benzildioxims das Dioxim unverändert zurück. Diese Unterschiede machen es höchst wahrscheinlich, daß die Anordnung der Oximidogruppen in beiden Verbindungen *nicht* identisch ist, daß also in diesem Falle der Eintritt der zweiten Phenylgruppe mit einer Umlagerung verbunden ist, eine Annahme, die bei dem unübersichtlichen Verlauf der komplizierten Kuppelungsreaktion ja keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Das nach unserer Auffassung eigentlich zu erwartende *γ*-Benzildioxim ist bekanntlich recht labil

Digitized by Google

und lagert sich sehr leicht in β-Benzildioxim um. Man konnte erwarten, daß das Ergebnis ein anderes sein würde, wenn die Reaktionskomponenten für die Kuppelung so gewählt würden, daß als Produkt ein stabileres *amphi*-Dioxim auftreten sollte. Besonders geeignet erschien nach dieser Überlegung der Vorgang:

$$\text{„}\alpha\text{“-}C_6H_5\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot H + o\text{-}C_6H_4(CH_3)\cdot N_2Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4CH_3(o)$$

weil beim 2-Methyl-benzildioxim eine nachträgliche Umlagerung einer zunächst entstandenen *amphi*-Form in das β-Dioxim nicht in Frage kommt, da eine β-Form bisher gar nicht bekannt ist. Aber leider versagte das Experiment: Die Kuppelung, die nie sehr glatt geht, mißlingt bei der Übertragung auf *o*-Toluidin völlig; das „α“-Phenylglyoxim wurde stets, soweit es nicht der Verharzung anheim fiel, unverändert zurückgewonnen. Immerhin noch gewisse Aussichten bot die Verwendung von diazotiertem *m*-Toluidin, da die *amphi*-Dioxime des 3-Methyl-benzils erstens überhaupt stabiler sind als die des gewöhnlichen Benzils und zweitens sich in alkalischer Lösung normaler Weise nicht in das β-, sondern in das α-Dioxim umlagern. Aber auch in diesem Falle war der Erfolg ein kaum besserer. Die Kuppelung verlief wieder äußerst unglatt; es gelang, eine ganz geringe Menge β-3-Methyl-benzildioxim zu isolieren, außerdem aber konnten wir feststellen, daß das Reaktionsprodukt (nach Abtrennung der Hauptmenge des unveränderten „α“-Phenyl-glyoxims) in essigsaurer Lösung mit Nickelacetat zunächst keinen Niederschlag gab, wohl aber nach einigen Minuten ein rotes, unlösliches Nickelsalz abschied. Das deutet darauf hin, daß ein *amphi*-Dioxim tatsächlich in geringem Umfange entstanden war, denn die *amphi*-Dioxime des 3-Methyl-benzils verhalten sich ganz analog.

Ein etwas sichereres Resultat ergab die Kuppelung von diazotiertem *p*-Toluidin mit „α“-Phenyl-glyoxim. Die Reaktion gab zwar auch nur sehr mäßige Ausbeuten, es war aber möglich, mit Bestimmtheit nachzuweisen: 14 Proc. β-Dioxim, 0,7 Proc. α-Dioxim und 0,5 Proc. *amphi*-Dioxim.

Digitized by Google

Da das letztere unmöglich durch Umlagerung des β- (oder α-)Dioxims entstanden sein kann, bleibt als einzige Möglichkeit seiner Bildung, daß es das primäre Kuppelungsprodukt ist; dies aber wiederum ist nur denkbar, wenn man auch dem „α"-Phenyl-glyoxim *amphi*-Struktur zuschreibt. Daß als Hauptprodukt das β-Dioxim auftritt, kann nicht wundernehmen, da das β-Dioxim das weitaus stabilste Dioxim in dieser Reihe ist.

„α"-Phenyl-glyoxim.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von H. Wieland und L. Semper[1]), der Schmelzpunkt lag nach dem Auskochen mit Chloroform bei 167—168°, ließ sich aber durch Umkrystallisieren aus Aceton, allerdings unter großen Verlusten, bis auf 176° steigern (Literatur 168°). Das *„β"-Phenyl-glyoxim* versuchten wir zuerst nach A. Russanow[2]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des „α"-Glyoxims zu gewinnen, mußten uns aber überzeugen, daß das Verfahren überhaupt kein „β"-Glyoxim liefert. Die erhaltene Substanz schmilzt zwar, wie Russanow angibt, nach dem Abdunsten des Chlorwasserstoffs bei 180°, ist aber trotzdem nicht das allerdings auch bei 180° schmelzende „β"-Dioxim, sondern nach allen ihren Eigenschaften (Nickelsalzprobe, Mischprobe mit „α"-Phenyl-glyoxim vom Schmelzp. 176° und mit wirklichem „β"-Glyoxim) unverändertes, vollkommen reines „α"-Phenyl-glyoxim. Durch diese Richtigstellung werden 2 Widersprüche in der Literatur aufgeklärt: 1. Russanow gibt an, daß sein „β"-Phenyl-glyoxim sich in „α"-Phenyl-glyoxim umlagert, während Ponzio[3]) findet, daß die „α"-Form sich in die „β"-Form überführen läßt, aber nicht umgekehrt. Das ist nun verständlich, Russanow hat nie „β"-Phenyl-glyoxim in Händen gehabt[4]) und die vermeintliche Umlagerung in „α"-Glyoxim war nur die mit einer Senkung des Schmelzpunktes verbundene langsame Zersetzung seines reinen „α"-Glyoxims. Die Entdecker des „β"-Phenyl-glyoxims sind somit Ponzio und Avogrado. 2. Nach Russanow liefern „α"- und

---

[1]) A. **358**, 57 (1908). [2]) B. **24**, 3502 (1891).

[3]) G. Ponzio und L. Avogadro, G. **53**, 29 (1923).

[4]) Auch das zweite von Russanow angegebene Verfahren führt nicht zum Ziel. Oximiert man nach B. **24**, 3502 (1891) Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin, so krystallisiert zwar ein Dioxim von hohem Schmelzpunkt (nach Russanow 180°, wir fanden 176°) aus, aber auch das ist kein β-Phenylglyoxim, wie Russanow meint, sondern die α-Verbindung (Mischprobe); in der Mutterlauge allerdings stecken reichliche Mengen der β-Form, isolierbar mit Hilfe des Nickelsalzes.

Digitized by Google

„β"-Phenyl-glyoxim das gleiche *Diacetylderivat*, dagegen nach Ponzio[1]) verschiedene *Dipropionylderivate*. Obwohl erstere Angabe von Ponzio (mit nach Russanow dargestelltem „β"-Phenyl-glyoxim?) bestätigt ist, entspricht sie doch nicht den Tatsachen. Aus wirklichem, d. h. nach Ponzio bereitetem „β"-Phenyl-glyoxim erhält man ein von der „α"-Verbindung durchaus verschiedenes Diacetylderivat (s. u.)

„β"-Phenyl-glyoxim.

Das „β"-Phenyl-glyoxim wurde einerseits aus den Mutterlaugen der Glyoximdarstellung nach Ponzio[2]) als Nickelsalz isoliert, andererseits ebenfalls nach Ponzio aus „α"-Phenyl-glyoxim durch Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit verdünnter Essigsäure dargestellt. Bei der zweiten Methode entstanden zuerst braune Nickelsalze mit wechselnden Schmelzpunkten, daraus wurde das Glyoxim in Freiheit gesetzt, mit wenig Chloroform ausgekocht und wieder in das Nickelsalz übergeführt. Das aus letzterem erhaltene „β"-Phenyl-glyoxim schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 180°.

Bei Zimmertemperatur geht die Umlagerung des „α"- in das „β"-Phenyl-glyoxim nur äußerst langsam vor sich. In einer wäßrig-alkoholischen Lösung des „α"-Phenyl-glyoxims, die mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert war, ließ sich mittels der Nickelsalzreaktion erst nach 5—6 Wochen „β"-Phenyl-glyoxim nachweisen.

Diacetylderivat: 2 g „β"-Phenyl-glyoxim vom Schmelzp. 180° bleiben mit 10 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung 12 Stunden stehen, das Glyoxim geht hierbei langsam in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird dann in Eiswasser eingegossen, das Acetylderivat nach dem Erstarren abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 2,35 g vom Schmelzp. 70—72° (78 Proc. d. Th.). Aus Alkohol-Wasser und dann aus Ligroin umkrystallisiert bildet es weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 71—72°.

0,1135 g Subst.: 11,9 ccm trockn. N (25°, 731 mm).

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ (248,2). Ber. N 11,29 Gef. N 11,55.

Die Verseifung mit kalter Natronlauge liefert quantitativ „β"-Phenyl-glyoxim zurück.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf „α"-Phenyl-glyoxim.[3])

2 g „α"-Phenyl-glyoxim wurden nach Ponzios Vorschrift mit einer Diazoniumsalzlösung aus 1,2 g Anilin gekuppelt. Das mit Essigsäure ausgefällte Oxim (Schmelzp. 197—198°) wurde abgesaugt, in 10-proc. Natronlauge gelöst und wieder mit verdünnter Essigsäure ausgefällt: 1,4 g vom Schmelzp. 194—197°, Mischprobe mit β-Benzildioxim 199—200°. Ausbeute 48 Proc. d. Th. Aus der essigsauren Mutterlauge

[1]) G. Ponzio und L. Avogadro, G. 53, 314 (1923).

[2]) G. Ponzio und L. Avogadro, G. 53, 29 (1923).

[3]) Siehe G. Ponzio und L. Avogadro, G. 53, 317 (1923).

Digitized by Google

schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge Oxim vom Schmelzp. 162—163° ab, Mischprobe mit „α"-Phenyl-glyoxim: 168—170°.

Die 1,4 g Dioxim vom Schmelzp. 194—197° wurden mit Essigsäureanhydrid in der Kälte acetyliert: 1,5 g Acetylderivat; beim Stehen mit 15-proc. Natronlauge ging bis auf eine leichte Trübung alles in Lösung. Nachdem die Trübung sich abgesetzt hatte, wurde sie abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: Geringe Menge vom Schmelzp. 79—81°, Mischprobe mit Diphenylfurazan (92—93°) Schmelzpunkt 84—87°; diese Beobachtung deutet darauf hin, daß bei der Kuppelung neben β-Benzildioxim auch Spuren der γ-Verbindung entstanden.

Einwirkung von p-Methoxy-phenyl-diazoniumchlorid auf „α"-Phenyl-glyoxim.

3 g „α"-Phenyl-glyoxim in 60 ccm 10-proc. Natronlauge, 2,25 g diazotiertes p-Anisidin; nach kurzer Zeit lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° wurde vom Harz abfiltriert, 15 Minuten mit Tierkohle geschüttelt und die nun klare alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert. 2,8 g sehr unreines Oxim. Dieses wurde mit Essigsäureanhydrid in der Kälte acetyliert und das entstandene Acetylderivat durch 25-proc. Natronlauge verseift, wobei das Acetylderivat des „α"-Phenyl-glyoxims *Benzoylcyanidoxim* bildet. Nach Extraktion mit kaltem Benzol, in dem das Benzoylcyanidoxim leicht löslich ist, verblieben als Rückstand 0,75 g Dioxim vom Schmelzp. 170—173°; Mischprobe mit β-p-Methoxy-benzildioxim (176°) 172—174°. Ausbeute 15 Proc. d. Th.; Furazanbildung war nicht nachweisbar.

Einwirkung von p-Tolyl diazoniumchlorid auf „α"-Phenyl-glyoxim.

Aus 4,2 g „α"-Phenyl-glyoxim und 2,75 g diazotiertem p-Toluidin entstanden 1,2 g Oxim vom Schmelzp. 180—182° (18 Proc. d. Th.); 1,1 g unverändertes „α"-Phenyl-glyoxim vom Schmelzp. 162—165° ließen sich zurückgewinnen.

Die 1,2 g Oxim vom Schmelzp. 180—182° wurden mit Essigsäureanhydrid acetyliert und durch 25-proc. Natronlauge in der Kälte wieder verseift. Es blieb nur wenig ungelöst; es wurde mit Wasser gewaschen und mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen und Verdampfen ein Öl, das beim Reiben und und Abkühlen erstarrte. 0,03 g vom Schmelzp. 73—74°, Mischprobe mit p-Tolylphenylfurazan (78°) Schmelzp. 75—76°, entsprechend 0,03 g *amphi-Dioxim.*

Die alkalische Verseifungsflüssigkeit wurde mit Essigsäure angesäuert, die ausgefällten Oxime abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Benzoylcyanidoxims blieb 1,0 g vom Schmelzp. 179—181°; Mischprobe mit *β-p-Methyl-benzildioxim* (184°) Schmelzp. 181—182°. Dann wurde in Aceton gelöst, mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Eisessig zugegeben und mit 15-proc.

Digitized by Google

wäßriger Nickelacetatlösung gefällt. Das entstandene Nickelsalz wurde heiß abfiltriert, mit heißem wäßrigen Aceton gewaschen und eine Stunde bei 110—115° getrocknet: 0,05 g vom Schmelzpunkt 295—296° entsprechend 0,045 g *α-Dioxim.*

Nachdem aus der nickelsalzhaltigen Mutterlauge das Aceton im Vakuum abdestilliert war, krystallisierte das *β-Dioxim* aus (0,9 g vom Schmelzp. 184°).

II.

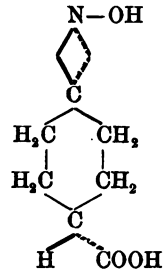
Die Schmelzpunktsdifferenz zwischen Ponzios „*β*"-*Phenyl-p-anisyl-glyoxim* und unserem *α-p-Methoxy-benzil-dioxim* war auch für G. Minunni[1]) der Anlaß, erneut zur Frage der Konstitution der Oxime Stellung zu nehmen. Er kommt aber zu der genau entgegengesetzten Schlußfolgerung wie Ponzio: Während letzterer auf Grund des von ihm um 17° höher gefundenen Schmelzpunktes unsere ganze Arbeit für nicht vertrauenswürdig erklärt und ihre Resultate in Bausch und Bogen verwirft, zählt Minunni die von Ponzio gefundene Substanz, *ohne den Versuch zu machen, sich von der Identität oder Nichtidentität mit einer der meinigen zu überzeugen*, zu unseren 4 Isomeren dazu und sieht in der so erreichten Fünfzahl eine Stütze für seine Hypothese, welche die Isomerie der Oxime strukturchemisch erklären will. Die 5 Formeln, die Minunni für die p-Methoxy-benzildioxime in Vorschlag bringt, sind ungemein unwahrscheinlich.[2]) Da der Anlaß ihrer Aufstellung, die vermeintliche Existenz von 5 Isomeren, sich als hinfällig erwiesen hat, sei dazu nur folgendes bemerkt: Alle strukturchemischen Deutungen der Oxim-Isomerie fordern im Gegensatz zur Hantzsch-Wernerschen Theorie für die Oxime symmetrischer Ketone R–CO–R ebensogut 2 Isomere wie für die der unsymmetrischen R–CO–R′. Solange es nicht gelingt, diese der Hantzsch-Wernerschen Theorie widersprechenden Isomeren aufzufinden, ermangeln alle Versuche, die Oximisomerie strukturchemisch zu erklären, der inneren Wahrscheinlichkeit; das gilt sowohl für die Formeln von Ponzio wie für die von Minunni. Natürlich ist eine Isomerie, wie Ponzio sie

[1]) G. 58, 504 (1928).

[2]) Man vgl. dazu A. Werner, Lehrb. der Stereochemie, Jena 1904, S. 233—235, sowie O. L. Brady u. F. P. Dunn, Soc. 105, 826 (1914).

Digitized by Google

annimmt, zwischen einer Hydroxylamin- und einer Aminoxyd-Form, $=N-OH$ und $=NH(:O)$, an und für sich denkbar, und sie ist sogar bei den Alkyläthern, z. B. $=N-OCH_3$ und $=NCH_3(:O)$, in zahlreichen Fällen nachgewiesen. Aber diese Äther existieren eben auch wieder je in 2 Formen (2 Sauerstoff- und 2 Stickstoff-äther), die nur stereochemisch gedeutet werden können[1]); man kommt also um die Hantzsch-Wernersche Theorie doch nicht herum. Ebensowenig ist es mit Hilfe der Vorstellungen von Ponzio und Minunni möglich, die von W. H. Mills[2]) nachgewiesene



Spaltbarkeit der *4-Oximino-cyklohexan-carbonsäure* zu verstehen; nur wenn die Oxim-hydroxylgruppe nicht in der gleichen Ebene liegt, wie die C,N-Doppelbindung, fehlt dieser Säure die Symmetrieebene.

Die von W. Swietoslawski[3]) vorgeschlagene Modifikation der Hantzsch-Wernerschen Theorie ist wegen Nichtübereinstimmung zwischen geforderter und tatsächlich beobachteter Isomerenzahl ebenfalls abzulehnen.

III.

Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, die *physikalischen Eigenschaften* der stereoisomeren Oxime zu einer Konfigurationsbestimmung auszunutzen.

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten und *Löslichkeitsanalogien*

---

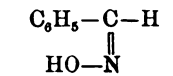
[1]) L. Semper u. L. Lichtenstadt, B. 51, 928 (1918); O. L. Brady und R. P. Metha, Soc. 125, 2297 (1924).

[2]) W. H. Mills und A. M. Bain, Soc. 97, 1866 (1910).

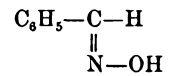
[3]) Bl. [4] 35, 137, Anm. (1924).

Digitized by Google

sprechen nach A. Langseth[1]) und nach O. L. Brady und R. F. Goldstein[2]) für die alten Formeln der *Aldoxime*. Langseth vergleicht die stereoisomeren Oxime mit den *o*- und *p*-Benzolverbindungen und indirekt auch mit den *cis, trans*-Äthylenderivaten[3]): Da die *α*-Oxime niedriger schmelzen als die *β*-Oxime[4]) sollen die ersteren den *o*-, die letzteren den *p*-Verbindungen analog gebaut sein, was zu den alten Formeln führen würde. Solche Schmelzpunktsvergleiche sind



α (alte Formel)
Schmelzp. 35°



β (alte Formel)
Schmelzp. 128—130°

indessen eine sehr unsichere Grundlage der Konstitutionsbestimmung. Hätte Langseth statt der freien Oxime die *O-Äther* oder die *Carbanilido-derivate* verglichen, so würde er zum entgegengesetzten Resultat gekommen sein, denn von diesen Abkömmlingen schmelzen meist die *β*-Formen niedriger als die *α*-Formen; für die Methyl- und Äthyl-äther und für die Carbanilido-derivate zeigen dies Tabellen, die man bei A. Werner[5]) findet. Bei den *p*-Nitrobenzyl-äthern folgt aus den Untersuchungen von O. L. Brady und L. Klein[6]), daß eine bestimmte Regelmäßigkeit nicht besteht. Auch die Schmelzpunkte der Acetylderivate liegen unregelmäßig (siehe Tabelle).

---

[1]) Ph. Ch. 118, 63 (1925). [2]) Soc. 1926, 1920.

[3]) Von Langseth wird erwähnt, daß Bruni und Gorni gefunden haben, daß von 2 *cis, trans*-isomeren Äthylenderivaten immer nur eines imstande ist, mit der um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung Mischkrystalle zu bilden: *Buttersäure* mit *Crotonsäure*, nicht mit *Isocrotonsäure*, *Phenylpropionsäure* mit *Zimt-*, nicht aber mit *Alloximtsäure*. Nun wissen wir heute aus Röntgenaufnahmen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß in den gesättigten organischen Säuren die Kohlenstoffketten zickzackförmigen Bau besitzen; wir haben also, der Isomorphie wegen, den gleichen Bau in der Croton- und Zimtsäure anzunehmen, was den heute allgemein gültigen Ansichten für diese Säuren entspricht.

[4]) Eine Ausnahme machen nach A. Hantzsch, Ph. Ch. 13, 522 (1894), die *p-Cyanbenzaldoxime*.

[5]) Lehrb. d. Stereochemie, Jena 1904, 244.

[6]) Vgl. die Tabelle Soc. 1927, 878.

Digitized by Google

Schmelzpunkte der Acetylderivate der isomeren Aldoxime.

	α	β
Acetyl-benzaldoxim	14—16°	55—56°
Acetyl-anisaldoxim	48°	64°
Acetyl-piperonaldoxim	105°	86°
Acetyl-o-nitrobenzaldoxim	66°	73°
Acetyl-m-nitrobenzaldoxim	128°	96—98°
Acetyl-p-nitrobenzaldoxim	127°	96°
Acetyl-phenylglyoxylsäure-oxim	118—119°	124—125°
Acetyl-zimtaldoxim	35,5°	69—70°

Ein erkennbarer Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Konfiguration der Aldoxime und ihrer Derivate besteht sonach nicht. Ein Vergleich der *Löslichkeiten* von Aldoximen und *cis, trans*-Äthylenderivaten führt O. L. Brady und R. F. Goldstein zum selben Schluß wie Langseth; es können die gleichen Gründe wie oben dagegen geltend gemacht werden. Übrigens sind analoge Betrachtungen schon im Jahre 1912 von F. B. Thole[1]) angestellt worden, der außer den oben erwähnten Eigenschaften besonders eingehend die *Viscositäten* zum Vergleich herangezogen hat. Er kommt auch zu einer Bestätigung der damals gültigen Oximformeln und zwar sowohl für die Aldoxime wie für die Benzilmonoxime. Da aber für letztere nach meiner Ansicht mit aller Sicherheit die alten Formeln widerlegt sind, so muß man folgern, daß der ganze Gedankengang, der hier zur Konfigurationsbestimmung benutzt wird, ein abwegiger ist, so einleuchtend er auch zunächst erscheint.

Auf Grund elektrochemischer Vorstellungen sind E. Beckmann, O. Liesche und E. Correns[2]) zur gleichen Ansicht über die Konfiguration der Oxime gekommen wie ich. An der Berechtigung ihrer Schlußfolgerungen sind indessen schon von K. v. Auwers und O. Jordan[3]) Zweifel geäußert worden und diese Zweifel haben O. L. Brady und R. F. Goldstein[4]) noch unterstrichen. Ich stehe der Beckmannschen Betrachtungsweise ebenfalls ablehnend gegen-

[1]) Soc. **101**, 552 (1912).
[2]) B. **56**, 341 (1923).
[3]) B. **58**, 30 (1925).
[4]) Soc. **1926**, 1920.

Digitized by Google

über auf Grund unserer Beobachtungen bei den Benzil-oximen: Von den Benzilmonoximen ist *eine* Form sowohl alkali- wie säurestabil (β stabiler als α), obwohl die Reste C_6H_5 und C_6H_5CO sehr verschieden stark negativ sind; durch Einführung eines zur C=N–OH-Gruppe *o*-ständigen Methyls wird die Beständigkeit umgekehrt (α stabiler als β), trotzdem die Negativität des Phenyl- von dem des *o*-Tolyl-Restes nur sehr wenig verschieden ist. Man ersieht daraus, daß andere unerkannte Einflüsse viel stärker wirken können als die elektrochemischen Unterschiede, wennschon diese vielleicht in anderen Fällen im Sinne von Beckmann ausschlaggebend sein mögen.

Geht man von einer elektrochemischen Überlegung anderer Art aus, so kommt man nach Brady und Goldstein[1]) zum entgegengesetzen Resultat wie Beckmann, nämlich dann, wenn man die Leitfähigkeiten isomerer Oximpaare mit der *cis,trans*-isomerer Äthylenderivate vergleicht.

Alle derartigen Überlegungen sind indessen neben Anderem dadurch mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet, daß man nicht weiß, ob in den untersuchten Lösungen die Oxime überwiegend in der echten Oxim- oder in der Aminoxydformel (=C=N–OH oder =C=NH(:O)) vorliegen, was, wie man aus den Eigenschaften der isomeren Alkyläther erkennt, von allergrößtem Einfluß ist. Nimmt man hinzu, daß K. v. Auwers und B. Ottens[2]) auf Grund *spektrochemischer* Daten sich für die neuen Formeln der Aldoxime einsetzen, so muß man zu dem Schluß kommen, daß die physikalischen Eigenschaften vorläufig, d. h. so lange die Beziehungen nicht klarer erkannt sind, eine zu unsichere Grundlage für die Konfigurationsbestimmung der isomeren Oxime vorstellen und daß daher den chemischen Konfigurationsbeweisen[3]), die eindeutig zu den neuen Formeln führen, der Vorzug gegeben werden muß.

---

[1]) Soc. **1926**, 1920. [2]) B. **57**. 446 (1924).

[3]) O. L. Brady und G. Bishop, Soc. **127**, 1357 (1928); J. Meisenheimer und U. v. Kummer, A. **446**, 210 und 212 (1926); O. L. Brady und Mitarbeiter, Soc. **1928**, 529.

Digitized by Google

Höhere Terpenverbindungen. XXXVII.[1])

Über die Agathen-disäure, die krystallisierte Harzsäure $C_{20}H_{30}O_4$ des Kaurikopals, des Hart- und des Weichmanilakopals;

von *L. Ruzicka* und *J. R. Hosking.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Universität Utrecht.]

(Eingelaufen am 25. Februar 1929.)

Der Hauptzweck dieser Untersuchung war, die Zusammensetzung und Eigenschaften der krystallisierten, ätherlöslichen Harzsäuren der Agathokopale kennen zu lernen. Unter dieser Benennung pflegt man die verschiedenen im Handel als Manila- und als Kaurikopale bezeichneten Harze zusammenzufassen. Der gemeinsame Name „Agathokopale" ist nicht nur gerechtfertigt auf Grund einigermaßen ähnlicher Eigenschaften dieser Kopalsorten, die für sich eine von den anderen Kopalen verschiedene Gruppe bilden, sondern hat als Ausgangspunkt die nahe Verwandtschaft der Stammpflanzen dieser beiden Kopale, die der Familie Agathis angehören.[2])

[1]) XXXVI. Mitt. vgl. A. 468, 143 (1929).

[2]) In der Literatur findet man dafür auch die Bezeichnung „Dammara". So gibt z. B. J. v. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, IV. Auflage, 1927, Seite 1070—1071, als Stammpflanze des Kaurikopals Dammara australis und Dammara ovata an, während der Stammbaum des Manilakopals als Dammara orientalis bezeichnet wird. Letztere Bezeichnung ist allgemein in die einschlägige Literatur übernommen worden, dagegen wird für den Kauribaum als gleichwertig auch „Agathis" gebraucht. Vgl. J. Scheiber, Lacke und ihre Rohstoffe, 1926, Seite 62, sowie Seeligmann-Zieke, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 1923, Seite 62. C. van de Koppel, der längere Zeit im jetzigen Produktionsgebiet des Manilakopals tätig war, gebraucht für die Stammpflanze die Bezeichnung Agathis alba in Übereinstimmung mit der Forstwirtschaftlichen Station in Buitenzorg. Vgl. dessen ausführliche Abhandlung in der holländ. forstwirtschaftl. Zeitschrift

Digitized by Google

Ältere Untersuchungen der Harzsäuren des Manilakopals.

Die erste eingehendere Untersuchung stammt von Tschirch und Koch[1]) die die ätherlöslichen sauren Bestandteile des Weichmanilakopals durch nacheinander folgendes Ausschütteln mit 1-proc. Lösungen von Ammoncarbonat, Natriumcarbonat und schließlich Natriumhydroxyd in verschiedene Anteile getrennt haben. Dabei gingen 4 Proc. des Kopals in die Ammoncarbonatlösung. Die Hauptmenge davon ist amorph (Schmelzp. 100—105°) und besitzt angeblich die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ (Mankopalensäure), während ein kleiner Teil krystallinisch ist, bei 175° schmilzt, $[\alpha]_D = + 56°$ und die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ (Mankopalinsäure) aufweisen soll.[2]) In Sodalösung lösten sich 75% des Kopals; dieses durch Bleiacetat getrennte Harzsäuregemisch besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ (α- und β-Mankopalolsäure) und schmilzt unscharf bei 85°. Die Untersuchung des Hartmanilakopals lieferte keine in Ammoncarbonat löslichen Säuren, wohl dagegen die beiden Mankopalolsäuren, für die auch die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ gefunden wird.

G. F. Richmond gibt dagegen an, aus dem Weichmanilakopal über das Kaliumsalz eine krystallisierte einbasische Säure $C_{10}H_{15}O_2$ (!), vom Schmelzp. 185—187° und eine amorphe gleichfalls einbasische Säure $C_{39}H_{54}O_4$ erhalten zu haben.[3]) Ruzicka, Steiger und Schinz[4]) untersuchten die ätherlöslichen Harzsäuren des Weichmanilakopals durch fraktionierte Destillation der Methylester. Es konnte dabei eine sehr geringe Menge einer Monocarbonsäure der ungefähren Formel $C_{15}H_{24}O_2$ beobachtet werden, während die Hauptmenge aus einer Dicarbonsäure $C_{20}H_{30}O_4$, die beim Dehydrieren mit Schwefel Pimanthren lieferte, bestand.[5]) Bei den amorphen ätherunlöslichen

---

„Tectona", Teil 29, Seite 2—3 (1926). Wir halten die Bezeichnung Agathis auch deswegen für glücklicher, da so eine Verwechslung mit dem Dammarharz vermieden wird, das allerdings nicht von einer Dammarasorte abstammt.

[1]) Ar. 240, 202 (1902).

[2]) In den betreffenden Abhandlungen werden die gefundenen Atomverhältnisse zwar als „Formel" angegeben. Man kann sie aber bei Berücksichtigung der benützten Methoden nur als „Zusammensetzung" bewerten und muß es offen lassen, ob diese Atomzahlen nicht zu verdoppeln oder vielleicht zu vermehrfachen sind.

[3]) C. 1910, II, 1053. Die Originalliteratur war uns nicht zugänglich.

[4]) Helv. 9, 962 (1926).

[5]) Es sei bei dieser Gelegenheit ein kleiner Fehler in der zweiten Formelgruppe auf Seite 966 der betreffenden Abhandlung richtiggestellt. Es befindet sich dort viermal die Atomgruppe „$C_{14}H_{18}$". Statt dessen muß es an der dritten und vierten Stelle heißen „$C_{14}H_{19}$".

Digitized by Google

Harzsäuren konnte das Molekulargewicht nicht ermittelt werden. Nach den Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ eines isolierten Bestandteils der ätherunlöslichen Säuren (Schmelzpunkt etwa 270°) muß die Formel mindestens verdoppelt werden, so daß es sich vielleicht um eine Dicarbonsäure der ungefähren Formel $C_{40}H_{60}O_4$ handeln könnte.

P. Horrmann und N. Kroll[1]) finden dagegen für die amorphe ätherunlösliche Säure des Weichmanilakopals die Zusammensetzung $C_{21}H_{32}O_3$ (Schmelzp. 264°) und sind der Meinung, daß diese vielleicht eine Oxysäure vorstellt. Die ätherlöslichen Säuren verarbeiteten diese Forscher nach der Methode von Tschirch, die dabei insofern modifiziert wurde, als mit höherprocentigen Alkalilösungen gearbeitet wird (6-proc. Ammoncarbonat und 2- sowie 5-proc. Sodalösung). Horrmann und Kroll untersuchten genauer nur den krystallisierten Bestandteil, geben aber nicht an, ob sie denselben aus dem Ammoncarbonat- oder dem Sodaauszug erhielten; sie erwähnen nur, daß die Isolierung von Krystallen lediglich aus solchen Rohsäureanteilen gelingt, die bei etwa 85—95° schmelzen und eine Säurezahl von über 185 aufweisen. Der krystallisierte Anteil wird nicht durch direktes Umkrystallisieren, sondern durch Auflösen in Lauge, Fällen mit Kohlensäure, Niederschlagen des dabei gelöst gebliebenen Anteils mit Mineralsäure und dreimalige Wiederholung dieser Operationen mit dem letzten Niederschlag gewonnen. Das so vorgereinigte Produkt (erhalten bei der letzten Mineralsäurefällung) schmilzt schon bei 196° und liefert beim Umlösen aus Essigester eine bei 204° schmelzende krystallisierte Dicarbonsäure, die „Kopaldicarbonsäure" genannt wird und für die $[\alpha]_D = +\ 60{,}65°$ (ohne Angabe des Lösungsmittels) und die Formel $C_{20}H_{32}O_4$ gefunden wurde. Diese Formel wird festgestellt auf Grund der Titration, der Molekulargewichtsbestimmung sowie der Analyse der Säure selbst, ferner der Analyse von deren Silbersalz und schließlich der Analysen der durch Kohlendioxydabspaltung beim Erhitzen gewonnenen Monocarbonsäure und von deren Natriumsalz und Methylester. Fast gleichzeitig hat J. Scheiber[2]) eine Untersuchung des Hartmanilakopals veröffentlicht. Zur Isolierung der krystallisierten Säure gebraucht er eine noch weitergehende Modifizierung der Tschirchschen Methodik. Es wird danach zunächst durch Erwärmen des Kopals mit 5-proc. Kalilauge das ganze Harzsäuregemisch in Lösung gebracht, nach Ausfällung mit Salzsäure wird dann das voluminöse Produkt mit 5-proc. Ammoncarbonatlösung geschüttelt, wobei sich bei wiederholter Behandlung bis zu 35% des Kopals lösen. Aus dem so erhaltenen Säuregemisch konnte durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol ein bei 197° schmelzendes, fast reines Präparat gewonnen werden, das dann bei weiterem Umkrystallisieren aus Essigester bei 204° schmilzt und dem auf Grund der

[1]) Ar. 265, 214 (1927). [2]) A. 453, 52 (1927).

Digitized by Google

Titration, Molekulargewichtsbestimmung und Analyse die Formel $C_{19}H_{30}O_4$ gegeben wird. Scheiber schlägt für die Säure die Bezeichnung „Mankopalolsäure“[1]) vor. Die in Ammoncarbonat unlöslichen Harzsäuren erwärmt Scheiber mit einer 5-proc. Sodalösung, wobei fast alles in Lösung geht. Daraus wird durch Einleiten von Kohlendioxyd ein Teil der Säuren niedergeschlagen, der dann weiter über das Bleisalz gereinigt wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen erhält man so schließlich ein bei etwa 280° schmelzendes Produkt mit dem Äquivalentgewicht etwa 190°. Scheiber meint, daß es sich dabei entweder um eine Monocarbonsäure $C_{19}H_{32}O_2$ oder aber um ein „oxydiertes Produkt“ handelt. Analysen liegen allerdings nicht vor.

Die Angaben der einzelnen Forscher weichen also beträchtlich voneinander ab, was teilweise auch auf die Benützung verschiedener Arbeitsmethoden zurückzuführen ist. Oft handelt es sich aber auch um ungenaues Arbeiten und falsche Auslegung der Resultate (vgl. darüber einiges weiter unten). So viel scheint jedenfalls festzustehen, daß unter den ätherunlöslichen Säuren eine höhermolekulare Polycarbonsäure etwa vom Schmelzp. 280° vorkommt, deren Formel ein vielfaches von etwa $C_{20}H_{30}O_2$ darstellt, ferner daß die ätherlöslichen Säuren, sowohl in ihrem krystallisierten wie dem amorphen Anteil größtenteils aus Dicarbonsäuren von ungefähr 20 Kohlenstoffatomen bestehen. Damit stimmt auch die eine Säure von Richmond überein, wenn man seine „Formel“ $C_{10}H_{15}O_2$ verdoppelt.

Der Umstand, daß Scheiber sowie Horrmann und Kroll für die krystallisierte Harzsäure aus Weich- und Hartmanilakopal den gleichen Schmelzpunkt finden, aber verschiedene Formeln und Namen vorschlagen, nötigt zunächst, deren experimentelle Stützen für die angegebenen Formeln einer kritischen Durchsicht zu unterziehen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann hier hervorgehoben werden, daß diese Forscher für die untersuchten Produkte Analysenzahlen angeben, die bei denselben Substanzen und bei nur zwei ausgeführten Analysen meistens untereinander

[1]) Scheiber wählt nach eingehender Diskussion der Resultate von Tschirch und Koch diese von Letzteren für eines ihrer Präparate gebrauchte Bezeichnung. Dagegen ist zu sagen, daß die Tschirchsche „Mankopalinsäure“ nach ihren physikalischen Daten (vgl. oben) den Eigenschaften des Scheiberschen Präparats am nächsten kommt.

Digitized by Google

um etwa 0,5 Proc. differieren, was natürlich von vornherein eine sichere Entscheidung zwischen Formeln, die sich um 1 Kohlenstoff- oder 2 Wasserstoffatome voneinander unterscheiden, unmöglich macht. Zur Prüfung dieser Frage schien es uns wünschenswert, die bei 204° schmelzende Harzsäure des Hart- und des Weichmanilakopals einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Ältere Untersuchungen der Harzsäuren des Kaurikopals.

In Anbetracht der eingangs erwähnten botanischen Verwandtschaft der Stammpflanzen der Manilakopale und des Kaurikopals beabsichtigten wir auch den letzteren in die Untersuchung mit einzubeziehen.

Über den Kaurikopal liegen noch weniger Angaben in der Literatur vor als über die Manilakopale. Es ist hier eigentlich nur die Arbeit von Tschirch und Niederstadt[1]) erwähnenswert. Nach der oben beim Manilakopal beschriebenen Tschirchschen Methode wurde durch Umkrystallisieren des Ammoniumcarbonatauszugs eine geringe Menge einer krystallisierten Säure vom Schmelzp. 192°, $[\alpha]_D = +51{,}7°$ (in alkoholischer Lösung) und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$[2]), die Kaurinsäure genannt wird, gewonnen. Aus dem Sodaauszug wurden über das Bleisalz zwei Anteile erhalten, die α- und die β-Kaurolsäure, die beide die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_2$ aufweisen sollen. Schließlich werden beim Kaurikopal, im Gegensatz zu den Manilakopalen, auch noch beträchtliche Mengen Harzsäure erst beim Schütteln mit Kalilauge gewonnen. Diese wurden durch Behandlung mit Bleiacetat in einen unlöslichen Anteil der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ und einen löslichen $C_{12}H_{24}O_2$ getrennt. Mit Ausnahme der Kaurinsäure sind alle anderen isolierten Produkte amorph.[2])

Allen diesen Tschirchschen Formeln amorpher Produkte ist gerade so wenig wie denen der aus den Manila-

---

[1]) Ar. **239**, 145, 161 (1901).

[2]) Die Tschirchschen Formeln sind auch hier natürlich nur höchstens als Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der einzelnen Präparate zu bewerten. Es ist selbstverständlich ausgeschlossen, daß Harzsäuren von so einfacher Bruttoformel wesentliche Bestandteile eines Harzes von den Eigenschaften des Kaurikopals sein könnten. Vgl. auch unsere diesbezüglichen Bemerkungen über die Tschirchschen „Formeln" der Harzsäuren aus Manilakopal weiter oben sowie in Helv. **9**, 962 (1926).

Digitized by Google

kopalen isolierten Säuren viel Wert beizumessen, da es sich dabei entsprechend der umständlichen Arbeitsmethode um Gemische der Harzsäuren mit ihren Autoxydationsprodukten handelt. Nach der ursprünglichen Tschirchschen Vorschrift ist nämlich ein mehr als 300-maliges Ausschütteln der Harzlösung mit den verschiedenen Alkalien nötig zur vollständigen Gewinnung der einzelnen Säurefraktionen. Die von Horrmann und Kroll abgeänderte Tschirchsche Vorschrift, wobei mit Alkalien höherer Konzentration gearbeitet wird, ist daher infolge der starken Abkürzung der Arbeitsdauer als eine wesentliche Verbesserung zu betrachten.

Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß auch die krystallisierte Säure des Kaurikopals, wenn man die Tschirchsche Formel zu $C_{20}H_{32}O_4$ verdoppelt, eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie die krystallisierte Dicarbonsäure aus Manilakopal.

Eigene Untersuchungen der ätherlöslichen krystallisierten Harzsäuren des Kaurikopals und der Manilakopale.

Kaurikopal. Der von uns untersuchte, aus Neuseeland stammende, rezente Kaurikopal enthielt 20 Proc. neutraler Bestandteile, 35 Proc. ätherlöslicher Säuren und 38 Proc. ätherunlöslicher Säuren. Hier soll nur die Untersuchung der ätherlöslichen Säuren besprochen werden. Zu deren Trennung wurde die durch Horrmann modifizierte Vorschrift von Tschirch benützt, die noch weiter dadurch vervollkommnet wurde, daß vor jedem Wechsel des Alkalis mit Wasser geschüttelt wird, um die in Äther gelösten Anteile der harzsauren Salze auszuziehen. Bei Anwendung von 2-proc. Lösungen der Alkalien war zur vollständigen Erschöpfung mit Ammoniumcarbonat 3-maliges, mit Soda 5- und mit Natronlauge 1-maliges Schütteln nötig. In Ammoncarbonat und in Natronlauge löste sich dabei je $^1/_{10}$ und in Soda $^4/_5$ der ätherlöslichen Harzsäuren. Während Tschirch und Niederstadt eine krystallisierte Säure nur aus dem Ammoncarbonatauszug erhielten, konnten wir daraus nur

Digitized by Google

einen ganz kleinen Teil der gesamten aus dem ätherlöslichen Harzsäuregemisch isolierbaren Krystalle gewinnen. Bei weitem die Hauptmenge des krystallisierten Produkts erhält man aus dem ersten Sodaauszug. Man sieht danach deutlich, daß die Art des Alkalis an und für sich nicht allein maßgebend ist für die Zusammensetzung des gelösten Säureanteils, sondern daß dabei noch andere Faktoren, wie z. B. die Konzentration des Alkalis und Dauer des Schüttelns der Substanz mit dem Alkali auch eine Rolle spielen.

Die einzelnen Ammoncarbonat- und Sodaauszüge wurden getrennt verarbeitet, damit man sehen könnte, ob die darin etwa enthaltenen krystallisierten Bestandteile voneinander verschieden sind oder nicht. Durch direktes Umkrystallisieren gelang es nicht, zu krystallisierten Präparaten zu kommen, dagegen wohl bei Anwendung des von Horrmann beim Weichmanilakopal benützten Verfahrens: Sättigen der Sodalösung der Harzsäure mit Kohlensäure, Ausfällen des dabei gelöst gebliebenen Anteils mit Mineralsäure und Umkrystallisieren des letzteren. Für dieses Umlösen wurde meistens Methylalkohol gebraucht. Wenn dabei keine Krystalle erhalten werden, so wurde die Trennung des Produkts mit Kohlensäure wiederholt. Manchmal war dreimalige Trennung nötig, bis schließlich der zuletzt noch in Lösung gebliebene Anteil nach seiner Abscheidung durch Mineralsäure und Umlösen aus Methylalkohol in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Aus den mit Kohlensäure gefällten Anteilen konnten keine Krystalle isoliert werden, ebenso nicht aus den weiteren Sodaauszügen und dem Natronlauge-Auszug.

Man erhielt so etwa 1 Proc. des Kopals an krystallisierter Säure, die bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schließlich bei 203—204° (nicht korr.) schmilzt und bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr ändert. $[\alpha]_D$ in 2—3-proc. alkoholischer Lösung schwankt bei verschiedenen Präparaten zwischen etwa +52 und +56°. Es scheint also, daß hier die Tschirchsche „Kaurinsäure“ in reinerer Form vorliegt.

Es sei noch erwähnt, daß der Schmelzpunkt eines rohen Säurepräparats nicht genügt zur Beurteilung, ob sich daraus

Digitized by Google

ein krystallisiertes Produkt durch Umlösen oder andere Operationen wird gewinnen lassen.

Scheiber[1]) gibt an, beim Erhitzen des Kaurikopals mit Schwefel oder mit Phosphorpentachlorid Reten erhalten zu haben. Da die Säure vom Schmelzp. 203—204° bei der Dehydrierung kein Reten, sondern unter andern Produkten Pimanthren liefert[2]) dehydrierten wir die amorphen ätherlöslichen Harzsäuren des Kaurikopals nach der Methode von Diels mit Selen. Es konnten dabei neben dem früher von Ruzicka, Steiger und Schinz schon aus Weichmanilakopal erhaltenen Methyl-äthyl-naphtalin, und einem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$, der auch bei der Dehydrierung der Säure vom Schmelzp. 203—204° entstand[2]), reichliche Mengen von Reten erhalten werden. Es sind also unter den Harzsäuren des Kaurikopals Verbindungen mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst vorhanden wie in den Fichtenharzen.

Weichmanilakopal. Es wurden zunächst zur Orientierung 500 g des Kopals quantitativ verarbeitet und zwar nach der Tschirch-Horrmannschen Methode unter Benützung von 2-proc. Lösungen der Alkalien. Die in Ammoncarbonat löslichen Harzsäuren konnten schon bei 1-maligem Schütteln, die in Soda löslichen bei 2-maligem und die in Natronlauge löslichen bei 1-maligem Ausziehen vollständig erhalten werden. Als später über 6 Kilo des gleichen Kopals verarbeitet wurden, war in allen drei Fällen je eine Ausschüttelung mehr nötig. Die 500 g Kopal geben so an Ammoncarbonat 3 Proc., an Soda 66 Proc. und an Natronlauge 8 Proc. Substanz ab.[3])

---

[1]) Farbe und Lack, 1925, 50 u. 64 (C. 1925, I 1816).

[2]) Vgl. eine später folgende Abhandlung.

[3]) Wenn also Scheiber [Lacke und ihre Rohstoffe, 1926, 33 u. 61, siehe auch A. 453, 56 (1927)] bezweifelt, daß der Weichmanilakopal etwa 80 Proc. Säuren enthalten könnte, wie es Tschirch und Koch angeben, und meint, daß die von Horrmann und Kroll angeblich gefundenen 55 Proc. an Säure richtiger seien, da sie auch die Säurezahl des Kopals besser erklären, so möchten wir hervorheben, daß es nicht erlaubt ist, aus der Säurezahl eines Kopals ohne genauerer Kenntnis aller darin enthaltenen Säuren auf den Procentgehalt zu

Digitized by Google

Aus dem Ammoncarbonatauszug wurde entweder keine oder nur eine sehr kleine Menge krystallisierter Säure erhalten. Bei weitem die Hauptmenge Krystalle konnte aus dem ersten Sodaauszug gewonnen werden, der übrigens mehr als 50 Proc. des ganzen Kopals beträgt. Ferner sind auch noch aus dem Natronlaugeauszug geringe Mengen Krystalle erhältlich. Die dabei befolgte Arbeitsweise war folgende. Es wurde zunächst versucht durch wiederholte Trennung der Substanz mittels Kohlensäure nach der schon oben beim Kaurikopal erwähnten Horrmannschen Methode Krystalle zu erhalten, was auch in einzelnen Fällen gelang. Wenn dies nicht möglich war, so wurde folgende neue Trennungsmethode angewandt, die oft die Gewinnung einer weiteren Krystallmenge aus Fraktionen erlaubte, die nach den schon beschriebenen Methoden nur amorphe Produkte ergaben. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung der Natriumsalze des Harzsäuregemisches in der Hitze bis zur Trübung mit starker Natronlauge versetzt und von den beim Erkalten abgeschiedenen Natriumsalzen abgegossen. Die Lösung wurde dann mit Kohlensäure gefällt, filtriert und die Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert. Aus dem dabei entstehenden

---

schließen. Der Weichmanilakopal enthält eben doch, wie auch wir es finden (vgl. dazu noch Ruzicka, Steiger und Schinz) etwa 80 Proc. Säuren. Übrigens kann aus der Publikation von Horrmann und Kroll nirgends entnommen werden, daß diese Forscher einen Gehalt von 55 Proc. an Säuren beim Weichmanilakopal gefunden hätten oder auch nur annehmen würden. Es finden sich in der betreffenden Abhandlung überhaupt keine genauen Angaben über die Menge der anwesenden Säuren vor, da die ätherunlöslichen Anteile nicht genauer auf die sauren Anteile untersucht sind. In diesem Zusammenhange soll auch noch erwähnt werden, daß die Schätzung des Gehaltes des Weichmanilakopals an Dicarbonsäuren mit 20 Kohlenstoffatomen zu etwa 50 Proc., die Horrmann und Kroll aus der Zusammensetzung der Kohlendioxydabspaltungsprodukte des natürlichen Harzes selbst ziehen zu dürfen glauben, zu hoch ist, da nicht alle Zersetzungsprodukte mit 19 und 18 Kohlenstoffatomen aus den Dicarbonsäuren C_{20} entstehen müssen. Die Untersuchungen von Ruzicka, Steiger und Schinz zeigen übrigens, daß nach einer einwandfreieren Methode, Destillation der Methylester der Gesamtsäuren, weniger als 20 Proc. Dimethylester, die sich von Dicarbonsäuren C_{20} ableiten, zu erhalten sind.

Digitized by Google

Niederschlag waren dann durch Umlösen leicht Krystalle zu gewinnen. Auch der mit Natronlauge gefällte Anteil der Natriumsalze gab beim Lösen in Wasser, Sättigen mit Kohlensäure, Filtrieren und Ansäuern der Mutterlauge mit Salzsäure eine Fällung, woraus beim Umlösen aus Alkohol ein krystallisiertes Präparat gewonnen wurde. Die Kohlensäureniederschläge gaben dann bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation (partielle Fällung der Natriumsalze mit Natronlauge usw.) weitere Mengen krystallisierten Produkts.

Alle diese Operationen wurden mit den einzelnen Harzsäurepräparaten so lange wiederholt, als noch dabei krystallisierte Anteile zu gewinnen waren. Es wurden so im ganzen bei der Verarbeitung von 500 g Kopal 6,8 Proc. und bei der Verarbeitung von 6,7 Kilo 4,5 Proc. ziemlich reiner Säure vom Schmelzpunkt etwa 195° gewonnen. Es sei hervorgehoben, daß die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Präparate bei weiterem Umkrystallisieren nach Schmelzpunkt und Mischprobe (203—204°) identisch waren.

Hartmanilakopal. Daraus läßt sich die Säure vom Schmelzp. 203—204° am bequemsten und in größter Ausbeute erhalten. Zunächst wurde eine kleine Menge des Kopals (250 g) systematisch verarbeitet. Die Hauptmenge der krystallisierten Säure kann man erhalten, wenn man den Kopal wiederholt nach dem Verfahren von Scheiber mit 6-proc. Ammoncarbonatlösung schüttelt. Die so erhaltenen Extrakte geben schon bei einmaligem Umkrystallisieren oberhalb 190° schmelzende Präparate.

Weitere Mengen von Krystallen konnten wir aus dem in Ammoncarbonat nicht gelösten Teil der Harzsäuren noch erhalten durch Anwendung der oben beim Weichmanilakopal erwähnten Methode der fraktionierten Fällung der Natriumsalze mit Natronlauge. Durch geeignete Kombination dieser Methoden, die im experimentellen Teil genauer beschrieben ist, erzielten wir eine 13-proc. Ausbeute an krystallisierter Säure. Die aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Präparate schmolzen immer bei 203—204° und waren nach der Mischprobe identisch. $[\alpha]_D$ lag zwischen +53,2 und 58,4° (in alkoholischer Lösung). Auch bei der Verarbeitung

Digitized by Google

von mehreren Kilo des gleichen Kopals konnte die Ausbeute von 13—15 Proc. an krystallisierter Säure stets erreicht werden[1]).

Über die Identität und die Formel der aus den drei Kopalen gewonnenen Säure vom Schmelzp. 203—204°.

Da die früheren Untersucher für die aus den drei Kopalen isolierten krystallisierten ätherlöslichen Harzsäuren voneinander abweichende Formeln und meistens auch verschiedene Schmelzpunkte angeben, so hatten wir zur Ermöglichung einer besseren Kontrolle absichtlich die von den einzelnen Forschern bei der Verarbeitung des betreffenden Kopals angewandten Methoden, soweit es uns zweckmäßig schien, befolgt. Wir fanden dabei nicht nur in den verschiedenen erhaltenen Fraktionen desselben Kopals, sondern auch in denen aller drei untersuchten Kopalsorten stets dieselbe Säure vom Schmelzp. 203—204°. Alle diese Präparate gaben bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.[2]) Es wurden ferner ausgehend von den drei Kopalen durch langsames Verdunsten der alkoholischen

[1]) Wenn Scheiber angibt, aus Hartmanilakopal 35 Proc. krystallisierter Säure erhalten zu haben, so ist auf Grund seiner experimentellen Daten zu ersehen, daß er darunter den ganzen Ammoncarbonatauszug versteht. Die Menge des daraus erhaltenen reineren oberhalb 190° schmelzenden Anteils gibt Scheiber dagegen nicht an. In diesem Zusammenhange sei nochmals auf den Punkt eingegangen, der schon in Anm. 1 auf der vorhergehenden Seite beim Weichmanilakopal erörtert wurde. Scheiber (a. a. O. Anm. 1 vorhergehende Seite) vertritt auch die Meinung, daß der Hartmanilakopal ebenso wie der Weichmanilakopal nicht mehr als 55 Proc. Säure enthalten würde. Demgegenüber sei nur hervorgehoben, daß Tschirch und Koch für den Hartmanilakopal einen Gehalt von 80 Proc. an sauren Produkten finden, was wir auch bestätigen können.

[2]) Scheiber, A. **453**, 56 und 60 (1927), erwähnt schon, daß die aus dem Weichmanilakopal und dem Pontianak (einer Varietät Hartmanilakopal) gewonnenen Säuren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch sind, ohne dabei allerdings den Unterschied in den von ihm wie von Horrmann und Kroll für die Säuren aus den beiden Rohprodukten angegebenen Formeln zu erklären. Scheiber selbst gibt nur Analysen für die Säure aus Hartmanilakopal an.

Digitized by Google

Lösung möglichst gut ausgebildete Krystalle der Säure gezüchtet zwecks krystallographischer Untersuchung. Diese ergab Übereinstimmung aller Daten, die an den zur Verfügung stehenden Krystallindividuen gemessen werden konnten.

Die spezifische Drehung der einzelnen Präparate ist dagegen etwas verschieden. Beim Kaurikopal liegen die Werte zwischen etwa $+52^0$ und $+56^0$ und beim Hartmanilakopal zwischen etwa $+53^0$ und $+58^0$ in ungefähr 3–5-proc. alkoholischer Lösung. Die Tatsache, daß bei den verschiedenen Präparaten aus den einzelnen Kopalen die Werte jeweils innerhalb annähernd derselben Grenzen schwanken, spricht jedenfalls nicht gegen die Identität der Säuren aus den verschiedenen Kopalen. Es liegt vielleicht schon in den Kopalen selbst ein Gemisch von Säuren mit voneinander etwas abweichender Drehung vor. Es könnte aber auch sein, daß trotz der Anwendung gelinder Aufarbeitungsmethoden eine teilweise Änderung der ursprünglichen Drehung stattfand. Natürlich besteht die Möglichkeit, daß beide Ursachen an dem Zustandekommen der Schwankungen der Drehung beteiligt sind.

Es sei schließlich erwähnt, daß die aus den drei Kopalen isolierten Säuren getrennt auf die verschiedenen Derivate, wie Ester, Hydrierungsprodukte, Kohlendioxyd-Abspaltungsprodukte und deren hydrierte Abkömmlinge verarbeitet wurden. Dabei wurden immer Verbindungen von untereinander weitgehend übereinstimmenden physikalischen Daten erhalten. Die Analysenwerte dieser Derivate, wie auch der ursprünglichen Harzsäuren selbst stimmen bei allen drei Kopalen untereinander gut überein, so daß kein Zweifel darüber möglich ist, daß wir es mit identischen Verbindungen zu tun haben.

Es galt nun der Ursache nachzugehen, warum die verschiedenen früheren Untersucher unserer Dicarbonsäure voneinander abweichende Analysenresultate erhielten. Zur besseren Übersicht haben wir in der folgenden kleinen Tabelle nochmals die früher für die krystallisierte ätherlösliche Harzsäure der in Betracht kommenden drei Kopale an-

Digitized by Google

gegebenen Formeln, Schmelzpunkte, spezifischen Drehungen und Benennungen zusammengestellt:

Tabelle 1.

Autor	Kopal	Formel	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Benennung
Tschirch und Koch	Weichmanila	$C_{16}H_{28}O_4$[1])	175°	+ 56°	Mankopalinsäure
Tschirch und Niederstadt	Kauri	$C_{20}H_{32}O_4$[1])	192°	+ 51,7°	Kaurinsäure
Richmond	Weichmanila	$C_{20}H_{30}O_4$[1])	185—187°	—	—
Horrmann und Kroll	Weichmanila	$C_{20}H_{32}O_4$	204°	+ 60,65°	Kopaldicarbonsäure
Scheiber	Hartmanila	$C_{19}H_{30}O_4$	204°	—	Mankopalolsäure

Unsere ersten Makroanalysen zeigten uns sofort, daß die erhaltenen Resultate sehr von der Dauer der Verbrennung abhängen. Insbesondere die Werte für Kohlenstoff können innerhalb mehr als 1 Proc. schwanken. Übereinstimmende Werte, die gleichzeitig die Höchstwerte sind, erhält man nur bei sehr langsamer und gleichmäßiger Verbrennung. Die bei der Mikroanalyse gefundenen Werte stimmen damit gut überein. Die schwere Verbrennlichkeit der Substanz wird auch wohl mit die Schuld daran tragen, warum die früheren Untersucher oft untereinander schlecht stimmende Werte bei der Analyse eines Präparates erhielten.

Es war aber trotz vieler Analysen der Säure und auch ihres Esters und Tetrahydroprodukts nicht einfach, mit genügender Sicherheit die richtige Formel festzustellen. Die erhaltenen Resultate stimmen zwar durchwegs am besten auf die Formel $C_{20}H_{30}O_4$. Aus der im folgenden Abschnitt und hier unten zusammengestellten Übersicht über die vielen Analysen der Säure und ihrer Abkömmlinge kann man ersehen, daß die mittleren Kohlenstoffwerte durchwegs (mit Ausnahme der Monocarbonsäure $C_{19}H_{34}O_2$) ein wenig oberhalb der für die Formel $C_{20}H_{30}O_4$, bzw. die sich daraus ergebenden Formeln der Derivate, berechneten liegen (etwa

[1]) Diese Formeln sind durch Verdoppeln der von den Autoren angegebenen erhalten. Vgl. dazu weiter oben.

Digitized by Google

+ 0,04 bis + 0,19 Proc.). Dies führt dazu, daß allein auf Grund dieser Kohlenstoffwerte bei der Dicarbonsäure und den Dicarbonsäurederivaten eine sichere Ausschließung der wasserstoffärmeren Formel $C_{20}H_{28}O_4$ für die Säure 203—204° nicht möglich war. Die Wasserstoffwerte stimmen wohl durchwegs besser auf die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ für die Harzsäure selbst bzw. die entsprechenden Formeln der Derivate. Bei der durch Kohlendioxydabspaltung aus der Dicarbonsäure hergestellten Monocarbonsäure und den Derivaten derselben liegen aber die Verhältnisse noch etwas günstiger, so daß hier die wasserstoffärmeren Formeln mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten. Schließlich wurde bei 4 Verbindungen die Molekularrefraktion bestimmt, die auch entschieden für die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ der Harzsäure spricht (vgl. übernächsten Abschnitt).

Der Vergleich der Procentzahlen der eben diskutierten 2 Formeln (a, b) und der von Horrmann und Kroll (c) sowie von Scheiber (d) vorgeschlagenen Formeln mit unseren Analysenresultaten zeigt, daß die letzteren zwei ohne weiteres außer Betracht fallen:

a)	$C_{20}H_{30}O_4$	C 71,81	H 9,04
b)	$C_{20}H_{28}O_4$	„ 72,24	„ 8,49
c)	$C_{20}H_{32}O_4$	„ 71,37	„ 9,60
d)	$C_{19}H_{30}O_4$	„ 70,73	„ 9,38.

Die im experimentellen Teil angeführten 13 Analysen, die mit aus den 3 verschiedenen Kopalen gewonnenen Präparaten der Harzsäure ausgeführt waren, ergeben einen Durchschnitt von C 71,92 und H 9,03 Proc. Die Einzelwerte der 13 Analysen liegen für C zwischen 71,59 und 72,11, für H zwischen 8,97 und 9,19.[1])

Daß Richmond bei einem um etwa 17° zu tief schmelzenden Präparat dennoch auf die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ stimmende Analysenwerte fand, erfordert noch einige Worte der Erörterung. Wenn diese Werte wirklich richtig sind, so müßte daraus gefolgert werden, daß die den tieferen Schmelzpunkt bedingenden Verunreinigungen wohl aus Isomeren bestehen. Damit im Einklang würden auch die oben schon erwähnten Untersuchungen von Ruzicka, Steiger und Schinz stehen, wonach bei Veresterung der gesamten ätherlöslichen Harzsäuren des Weich-

[1]) Der relativ große Unterschied zwischen den beiden Grenzwerten erklärt sich dadurch, daß wir hier sowohl Mikro- wie Makroanalysen verschiedener Analytiker mit berücksichtigt haben. Es stimmen übrigens alle diese Werte noch innerhalb 0,3 Proc. auf die für die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ berechneten.

Digitized by Google

manilakopals die Anwesenheit viel größerer Mengen einer Dicarbonsäure (bzw. vielmehr eines Gemisches solcher) $C_{20}H_{30}O_4$ wahrscheinlich gemacht wurde, als sich ergeben würde, wenn die isolierbare krystallisierte Säure vom Schmelzp. 203—204° die einzige Verbindung dieser Formel im Kopal wäre.

Zusammenstellung der Analysenresultate der Derivate und der einfachen Umwandlungsprodukte der Säure $C_{20}H_{30}O_4$.

Aus der Dicarbonsäure wurde über das Silbersalz der Dimethylester $C_{22}H_{34}O_4$ hergestellt, den man durch Destillation im Hochvakuum reinigte. Dieser Ester blieb flüssig ebenso wie die durch katalytische Hydrierung aus der Dicarbonsäure hergestellte Tetrahydroverbindung $C_{20}H_{34}O_4$. Letztere wurde daher zur Reinigung in den Dimethylester $C_{22}H_{38}O_4$ übergeführt, der auch nach der Destillation im Hochvakuum flüssig blieb.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Dicarbonsäure leicht 1 Mol Kohlendioxyd ab und liefert bei nachfolgender Destillation im Hochvakuum die Monocarbonsäure $C_{19}H_{30}O_2$. Horrmann und Kroll beschrieben dieselbe als eine glasige Masse, die bei 60° schmilzt. Wir fanden, daß man die Monocarbonsäure durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gut ausgebildeter Prismen vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten kann. Die ausgehend von allen drei Kopalen gewonnenen Präparate waren identisch, nur die Drehung schwankte wieder innerhalb der oben bei der Dicarbonsäure angegebenen Grenzen. Der Methylester $C_{20}H_{32}O_2$ der Monocarbonsäure war flüssig. Die durch katalytische Hydrierung hergestellte Tetrahydrosäure $C_{19}H_{34}O_2$, sowie deren Methylester $C_{20}H_{36}O_2$ waren dagegen krystallisiert und schmolzen nach dem Umkrystallisieren bei 133° bzw. bei 52°.

In folgender tabellarischer Zusammenstellung sind zunächst die theoretischen Werte derjenigen zwei Formeln angegeben, die sich aus den oben diskutierten zwei Formeln $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{28}O_4$ für die Dicarbonsäure ergeben würden. Dann folgen die Grenzwerte der experimentell gefundenen Analysenwerte, wobei Makro- und Mikroanalysen zusammengenommen sind. Ferner ist der durchschnittliche Wert dieser Analysenzahlen angegeben, wobei in einer Klammer die

Digitized by Google

Anzahl der Bestimmungen folgt, woraus der Durchschnittswert abgeleitet ist. Den Namen der einzelnen Verbindungen, über deren Ableitung im übernächsten Abschnitt das Nähere zu ersehen ist, ist in einer Klammer beigefügt, von welchen Kopalen die analysierten Präparate stammten.

Dimethylester der Agathen-disäure (Kauri-, Hart- und Weichmanila).

$C_{22}H_{34}O_4$	Ber.	C 72,88	H 9,48
$C_{22}H_{32}O_4$	„	„ 73,28	„ 8,96
	Gef.	„ 72,97—73,21	„ 9,36—9,51.
Durchschnitt		„ 73,07 (9)	„ 9,44 (9).

Dimethylester der Tetrahydro-agathendisäure (Kauri-, Hart- und Weichmanila.)

$C_{22}H_{38}O_4$	Ber.	C 72,06	H 10,46
$C_{22}H_{36}O_4$	„	„ 72,47	„ 9,96
	Gef.	„ 72,09—72,28	„ 10,37—10,63
Durchschnitt		„ 72,18 (8)	„ 10,51 (8).

Nor-agathensäure (Kauri-, Hart- und Weichmanila.)

$C_{19}H_{30}O_2$	Ber.	C 78,56	H 10,42
$C_{19}H_{28}O_2$	„	„ 79,11	„ 9,79
	Gef.	„ 78,40—78,84	„ 10,22—10,57
Durchschnitt		„ 78,72 (8)	„ 10,39 (8)

Methylester der Nor-agathensäure (Hart- und Weichmanila.)

$C_{20}H_{32}O_2$	Ber.	C 78,86	H 10,61
$C_{20}H_{30}O_2$	„	„ 79,47	„ 9,98
	Gef.	„ 78,84—79,02	„ 10,59—10,69
Durchschnitt		„ 78,94 (5)	„ 10,64 (5).

Tetrahydro-noragathensäure (Hartmanila.)

$C_{19}H_{34}O_2$	Ber.	C 77,48	H 11,65
$C_{19}H_{32}O_2$	„	„ 78,00	„ 11,05
	Gef.	„ 77,14—77,21	„ 11,76
Durchschnitt		„ 77,17 (2)	„ 11,76 (2).

Methylester der Tetrahydro-noragathensäure (Hartmanila.)

$C_{20}H_{36}O_2$	Ber.	C 77,84	H 11,77
$C_{20}H_{34}O_2$	„	„ 78,36	„ 11,20
	Gef.	„ 77,85—77,91	„ 11,48—11,61
Durchschnitt		„ 77,88 (2)	„ 11,55 (2).

Über die Zahl der Doppelbindungen und der Ringe bei der Agathen-disäure.[1])

Über diesen Punkt geben die Angaben der früheren Untersucher keine Auskunft. Scheiber findet für die Säure

[1]) Wegen der Nomenklatur vgl. folgenden Abschnitt.

Digitized by Google

zwar eine Jodzahl, die ungefähr einer Doppelbindung entsprechen würde. Horrmann und Kroll sowie Tschirch und Koch beobachteten dagegen eine um etwa $^1/_6$ höhere Jodzahl. Es ist aber von der Abietinsäure und ähnlichen Verbindungen her bekannt, daß man aus der Jodzahl keine sicheren Schlußfolgerungen bezüglich der Zahl der Kohlenstoffdoppelbindungen ziehen kann[1]); nach gewissen Methoden gelingt es bei doppelt ungesättigten Verbindungen wie Abietinsäure, Jodzahlen zu erhalten, die etwa einer Doppelbindung entsprechen.

Horrmann und Kroll erhielten bei der Einwirkung von Ozon auf Agathen-disäure ein Monoozonid. Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, da man bei manchen polycyclischen Naturverbindungen leicht eine Anlagerung von mehr Ozonmolekülen bewirken kann als Doppelbindungen anwesend sind.[2]) Und aus unseren Versuchen ergibt sich deutlich die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffdoppelbindungen bei der Agathen-disäure.

Wir hatten schon oben erwähnt, daß bei der katalytischen Hydrierung der Agathen-disäure wie auch der Noragathensäure zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen werden unter Bildung der gesättigten Tetrahydro-säuren. Hervorzuheben ist, daß die Hydrierung sowohl bei relativ gelinden Bedingungen, Arbeiten in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz, wie auch unter Anwendung eines energischer wirkenden Katalysators, Platinoxyd nach Adams in Eisessiglösung, etwa gleich leicht verläuft. Man merkt kaum einen Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme der beiden Doppelbindungen.

Aus der Anwesenheit von zwei Doppelbindungen in einer Dicarbonsäure $C_{20}H_{30}O_4$ folgt direkt die bicyclische Struktur derselben.

Die *Molekularrefraktionen* der Ester sowohl der gesättigten wie auch der ungesättigten Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren stimmen mit der Anwesenheit von zwei

---

[1]) Vgl. dazu Helv. 5, 322 (1922).

[2]) Vgl. dazu Helv. 5, 327 (1922); 6, 681 (1923).

Digitized by Google

Ringen gut überein, jedenfalls viel besser als mit einer anderen Annahme.

Zur besseren Übersicht seien die Durchschnittswerte der im experimentellen Teil angegebenen Bestimmungen der Molekularrefraktionen der einzelnen Ester hier zusammengestellt. In einer Klammer ist neben dem gefundenen Wert die Anzahl der Bestimmungen angegeben, woraus dieser Durchschnittswert gebildet ist. Außer den schließlich als richtig erkannten Formeln, die sich von der Formel $C_{20}H_{30}O_4$ für die Agathen-disäure ableiten, sind auch nochmals die um 2 Wasserstoffatome ärmeren berücksichtigt. Man sieht, daß allgemein die gefundenen Molekularrefraktionen besser auf die wasserstoffreicheren Formeln stimmen. Für die wasserstoffärmeren würden sich dagegen unwahrscheinlich hohe Exaltationen ergeben, die bei den ungesättigten Verbindungen etwa den auf eine Doppelbindung entfallenden Betrag ausmachen (+ 1,75 und + 1,3) und bei den gesättigten + 0,94 bzw. + 1,08 betragen. Für die wasserstoffreicheren Formeln ergeben sich dagegen meistens negative Inkremente (bis höchstens − 0,69), wie wir sie auch bei den hydrierten Abietinsäuren und Pimarsäuren beobachtet haben.[1]) Ähnliches beobachtet man ab und zu auch in der Sesquiterpenreihe. Es scheint also, daß hydrierte polycyclische Systeme negative Inkremente[2]) bei der Molekularrefraktion zeigen können. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhange noch auf den Unterschied der Molekularrefraktion zwischen cis- und trans-Dekalin, der nach Hückel[3]) etwa 0,4 beträgt (+ 0,3 für die trans- uud − 0,1 für die cis-Verbindung).

Dimethylester der Agathen-disäure.

$C_{22}H_{34}O_4$	Ber. 101,77	Gef. 101,78 (3)	$EM_D = + 0{,}02$
$C_{22}H_{32}O_4$	„ 99,57	„ 101,32 „ „	+ 1,75

Dimethylester der Tetrahydro-agathendisäure.

$C_{22}H_{38}O_4$	Ber. 102,69	Gef. 102,00 (7)	$EM_D = - 0{,}69$
$C_{22}H_{36}O_4$	„ 100,49	„ 101,43 „ „	= + 0,94

Methylester der Nor-agathensäure.

$C_{20}H_{32}O_2$	Ber. 90,88	Gef. 90,58 (3)	$EM_D = - 0{,}30$
$C_{20}H_{30}O_2$	„ 88,68	„ 89,98 „ „	= + 1,30

Methylester der Tetrahydro-noragathensäure.

$C_{20}H_{36}O_2$	Ber. 91,81	Gef. 91,31 (1)	$EM_D = - 0{,}50$
$C_{20}H_{34}O_2$	„ 89,61	„ 90,69 „ „	= + 1,08

In einer folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß die Agathen-disäure ein hydrierter Naphtalinabkömmling

[1]) Vgl. besonders eine spätere Mitteilung.

[2]) Solche werden auch fast ausnahmslos bei den hochgliedrigen Kohlenstoffringen beobachtet.

[3]) B. 58, 1449 (1925).

Digitized by Google

ist, der bei der Isomerisierung mit starken Säuren in das isomere Hydrophenanthrenderivat übergeht.

Zur Nomenkaltur der Harzsäuren und verwandter Verbindungen.

Aus der kleinen Tabelle auf Seite 159 folgt, daß man für die krystallisierten ätherlöslichen Harzsäuren der Manilakopale und des Kaurikopals, deren Identität wir nun bewiesen haben, nicht nur vier verschiedene Formeln sondern auch ebenso viele Namen in der Literatur vorfindet. Da uns alle diese Namen für eine einigermaßen brauchbare, daraus abzuleitende Nomenklatur der Derivate und Umwandlungsprodukte der Dicarbonsäure sehr unzweckmäßig zu sein scheinen, so haben wir für dieselbe die Bezeichnung *Agathen-disäure* eingeführt und oben auch schon gebraucht, ebenso wie die daraus abgeleiteten Namen für die beschriebenen Derivate. Da das dabei befolgte Prinzip einiger Erklärung benötigt und nach unserer Meinung auch bei anderen ähnlichen Naturverbindungen mit Erfolg gebraucht werden könnte, so sei es hier kurz erörtert.

Als Grundlage dient der der Säure entsprechende Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{34}$, der also an Stelle der beiden Carboxyle zwei Methylgruppen besitzt, und den wir als *Agathen* bezeichnen wollen. Wir verzichten hier absichtlich darauf, die Zahl der anwesenden Doppelbindungen in den Namen mit einzubeziehen (wie z. B. „Agathadien") nicht nur weil der Name dadurch komplizierter wird, sondern auch weil es bei manchen polycyclischen Naturverbindungen im ersten Stadium der Untersuchung nicht immer möglich ist, die Zahl der Doppelbindungen in einwandfreier Weise zu ermitteln, was dann verhindern würde, vom Anfang an eine Nomenklatur für die Verbindungsgruppe einzuführen, die später beibehalten werden kann.

Es sei ferner noch nachdrücklich betont, daß wir eine Nomenklatur, wo als Grundkohlenwasserstoff der carboxylfreie Rest gewählt wird und wie sie z. B. bei der Abietinsäure im Gebrauch ist, schon aus dem einfachen Grunde für unzweckmäßig halten, da gerade der Grundkohlenwasserstoff

Digitized by Google

mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen ein wichtiges charakteristisches Merkmal der Verbindungsgruppe aufweist, nämlich die durch die Zahl C_{20} und den Aufbau des Kohlenstoffgerüstes bedingte Zugehörigkeit zur Diterpenreihe. Es dürfte wohl die volle Zahl der Kohlenstoffatome für die Stellung eines Körpers im ganzen System charakteristischer sein als die um die Zahl der Carboxylgruppen verminderte und sollte daher auch bei der Benennung berücksichtigt werden.

In diesem Sinne liegt es auch, wenn wir das Kohlendioxyd-Abspaltungsprodukt $C_{19}H_{30}O_2$ nicht etwa als Agathensäure bezeichnen, sondern vom Kohlenwasserstoff Nor-agathen $C_{19}H_{32}$ ableiten, also Nor-agathensäure nennen. Die Hydrierungsprodukte werden dann einfach mit dem Zusatz Di-, Tetrahydro- usw. bezeichnet (wie z. B. bei Dihydropinen, Tetrohydro-cadinen).

Man könnte diese Nomenklatur auch auf die Abietinsäure und die Dextro-pimarsäure übertragen und müßte dann die Säuren „Abietensäure" und „Dextropimaren-säure" nennen, während die Grundkohlenwasserstoffe $C_{20}H_{30}$ als Abieten und Dextropimaren zu bezeichnen wären. Die Kohlenwasserstoffe, die durch Kohlendioxyabspaltung aus diesen Harzsäuren entstehen und bisher Abieten und Dextropimaren bezeichnet waren, sollten dann Nor-abieten und Nor-dextropimaren heißen.

Experimenteller Teil.

I. Verarbeitung des Kaurikopals.

Rohe Trennung der Bestandteile des Kaurikopals.

Der für diese Versuche benützte Kaurikopal stammte aus Neuseeland und war uns in freundlicher Weise überlassen von der Firma W. H. Wharfe & Co in Auckland. Es handelt sich um ein Muster von „bush bled gum" und wurde durch Anzapfung von Agathis australis im Laufe des Jahres 1925 gewonnen. Bei dem üblichen Verfahren bleibt das Harz etwa 6—9 Monate am Baum, bevor es eingesammelt wird. Unser Muster wurde, nachdem es gesammelt war und bevor es zur Verarbeitung gelangte, noch 2 Jahre gelagert.

1000 g des gepulverten Kopals wurden mit Äther durch Schütteln auf der Schüttelmaschine so lange extrahiert, bis kein Produkt mehr in Lösung geht, wozu 7 Extraktionen mit zusammen 7 Liter Äther nötig waren. Die trübe

Digitized by Google

ätherische Lösung wurde einige Tage ruhig stehengelassen, wobei sie sich klärt und gut von der ungelösten Harzschicht abdekantiert werden kann. Die ätherische Lösung wurde dann so weit mit Äther verdünnt, bis ein neuer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Die klare Lösung wurde abgetrennt und bis auf 2 Liter konzentriert, mit alkoholischem Kali deutlich alkalisch gemacht und nach gutem Durchschütteln in viel Wasser gegossen. Die ätherische Schicht läßt sich sehr gut von der wäßrigen abtrennen. Letztere wurde noch zweimal mit Äther ausgezogen, worauf die gesammelten ätherischen Lösungen so lange mit Wasser geschüttelt wurden, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wird. Im Äther bleiben dann 200 g neutraler Produkte gelöst.

Aus der wäßrigen Lösung der Kaliumsalze wurde der Alkohol und der Äther durch Wasserdampfdestillation entfernt, worauf man aus dem gut abgekühlten Rückstand durch Zusatz von 50-proc. Essigsäure die Harzsäuren ausfällte. Die abgeschiedene schwach gefärbte gelatinöse Masse ist gut filtrierbar und wurde unter einer Presse, eingewickelt in Filtertuch, abgepreßt, dann wiederholt mit Wasser angerührt, filtriert und abgepreßt, bis die Essigsäure vollständig entfernt war. Der schwach gelb gefärbte Harzkuchen wird dann im Vakuum bei 40—50° getrocknet, wobei man höhere Temperatur vermeiden muß, da die Masse bei etwa 60° weich wird. Der trockne Rückstand wiegt etwa 350 g.

Der nach dem Ausziehen des Kopals mit Äther zurückbleibende unlösliche Rückstand, der stark braun gefärbt ist, wurde zur Reinigung mit 1 Liter 98-proc. Alkohol versetzt, worin sich alles bis auf etwa 15 g holz- und erdartiger Verunreinigungen auflöst. Die filtrierte dunkelbraune Lösung wurde unter andauerndem kräftigen Rühren in dünnem Strahl in Wasser gegossen. Man erhält so einen hellgefärbten flockigen Niederschlag, der leicht filtrierbar ist. Nach dem Trocknen bei 50—60° im Vakuum wiegt das zurückbleibende voluminöse, fast farblose Pulver etwa 380 g.

Die ungefähre Zusammensetzung des Kaurikopals ist also:

Digitized by Google

35 Proc. ätherlösliche Säuren.
38 „ ätherunlösliche Säuren.
20 „ neutrale Bestandteile.
7 „ Verunreinigungen, Wasser und Wasserlösliches.

Systematische Fraktionierung der ätherlöslichen Harzsäuren.

Bei den Versuchen, das amorphe Harzsäuregemisch zu trennen, wurde folgende Arbeitsweise befolgt, die in der Hauptsache auf eine Kombination der Methode von Tschirch und der von Horrmann beim Weichmanilakopal gebrauchten Modifikation derselben hinausläuft.

220 g des ätherlöslichen Harzsäuregemisches, das nach der oben beschriebenen Gewinnungsweise bei etwa 85—95° (unter vorhergehendem starken Sintern) schmilzt, wurde in 1 Liter Äther gelöst und von etwa 5 g unlöslicher Anteile abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde dann nacheinander mit 2-proc. Lösungen von Ammoncarbonat, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd jeweils erschöpfend ausgezogen.[1]) Vor jedem Wechsel des Alkalis wurde die ätherische Lösung noch erschöpfend mit Wasser gewaschen, wobei jeweils nach 1—2maligem Durchschütteln das noch in Äther gelöste Salz vollständig entfernt war. Folgende Tabelle gibt über die erhaltenen Fraktionen nähere Auskunft.

Tabelle 1.

Reagens	Volumen desselben ccm	Gewicht der ausgezogenen Säure g	Schmelzpunkt derselben °
a) Ammoncarbonat . .	500	8,0	55—70
b) „ . .	500	3,3	95—105
c) „ . .	500	2,0	95—100
d) Wasser (2mal) . .		1,2	85—95
e) Natriumcarbonat . .	1000	61,5	105—115
f) „ . .	500	39,0	90—115
g) „ . .	500	35,0	110—120
h) „ . .	500	17,0	70—77
i) „ . .	500	9,0	60—70
k) Wasser (2mal) . .		2,0	65—70
l) Natriumhydroxyd .	1000	9,0	90—100
m) Wasser (2mal) . .		1,0	80—90

[1]) Bei diesem Versuche wurde jeweils 12 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es ist aber wahrscheinlich, daß kürzeres kräftiges Schütteln im Scheidetrichter das gleiche Ergebnis haben sollte.

Digitized by Google

Weitere Auszüge mit 2-proc. Natronlauge geben nur noch geringe Mengen Substanz. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers betrug nur noch 1,5 g. Die erhaltenen Auszüge werden gesondert mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und der filtrierte und mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde dann im Vakuum bei etwa 50° getrocknet. Alle diese Produkte sind amorph, mehr oder weniger gefärbt, und lassen sich aus alkoholischer oder Acetonlösung nicht in krystallisierter Form gewinnen.

a—d) *Ammoncarbonat-Auszüge.* Die Produkte waren stark braun gefärbt und besaßen einen Geruch nach niederen aliphatischen Fettsäuren. Alle Versuche, daraus nach dem unten beschriebenen Verfahren durch Kohlensäurefällung eine krystallisierte Substanz zu erhalten, sind fehlgeschlagen.

e—k) *Natriumcarbonat-Auszüge.* Diese wesentlich heller gefärbten Fraktionen wurden zusammen (136 g) in 500 ccm 2-proc. Natronlauge gelöst, auf 6 Liter verdünnt und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Der gebildete farblose Niederschlag ließ sich nur schwer abfiltrieren, am besten unter Anwendung eines Leinenfilters. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wird die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet, wonach die erhaltenen 114 g bei etwa 115—125° schmelzen und aus Lösungsmitteln nicht in krystallisierte Form übergeführt werden konnten. Das Filtrat der Kohlensäurefällung zusammen mit den Waschwässern wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der flockige, farblose Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und wiegt dann nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° 18 g; der Schmelzpunkt liegt bei 65—70°. Versuche, die Substanz aus Alkohol, Methylalkohol, Aceton oder Essigester umzukrystallisieren, führten nur zu öligen Abscheidungen. Dieser Niederschlag wurde wieder in verdünnter Lauge aufgelöst, wobei ungefähr die beim Lösen der 136 g Gesamtprodukt angegebene Konzentration des Alkalis eingehalten wird. Es wurde hier, wie auch bei der ganzen weiter unten beschriebenen Verarbeitung und Fraktionierung zum Lösen immer etwa 2-proc. Natronlauge genommen und dann erst mit dem etwa 10fachen Volumen

Digitized by Google

Wasser verdünnt. Es empfiehlt sich nicht, die Auflösung direkt in der stark verdünnten Lauge zu versuchen, da die Substanzen darin nur schwer vollständig in Lösung gehen. Aus der Alkalilösung der 18 g des Säuregemisches (Schmelzpunkt 65—70°) wurden durch Sättigen mit Kohlensäure 10,1 g Niederschlag vom Schmelzp. 75—85° gewonnen, die nicht in krystallisierter Form zu erhalten waren. Das Filtrat dieser Fällung wird mit Essigsäure angesäuert und liefert so 6,5 g Niederschlag, der bei 115—120° schmilzt. Dieses Produkt gibt beim Auflösen in warmem Methylalkohol und Versetzen mit Wasser bis zum Beginn einer schwachen Trübung nach kurzem Stehen lange, gut ausgebildete, farblose Krystallnadeln, die bei 196—197° schmelzen. Bei noch zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt bis auf 203—204° und ändert sich bei weiterem Umlösen nicht mehr. Mit der gleich schmelzenden, aus Hart- sowie aus Weichmanilakopal isolierten Säure gemischt tritt keine Schmelzpunktsdepression ein. $[\alpha]_D = +56{,}1°$ (in 3,51-proc. alkoholischer Lösung).

Der 10,1 g betragende Niederschlag vom Schmelzp. 75° bis 85° wurde wieder in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und das Filtrat, nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages, mit Essigsäure angesäuert, wobei man 0,4 g eines bei 112—119° schmelzenden Säuregemisches erhielt, woraus wieder die bei 203—204° schmelzende Agathen-disäure zu gewinnen war. In dieser Weise wurde das Säuregemisch weiter fraktioniert, ohne daß es gelang, weitere Mengen krystallisierter Säure zu erhalten. Über die Einzelheiten der ganzen Fraktionierung soll folgendes Schema orientieren (Tab. 2).

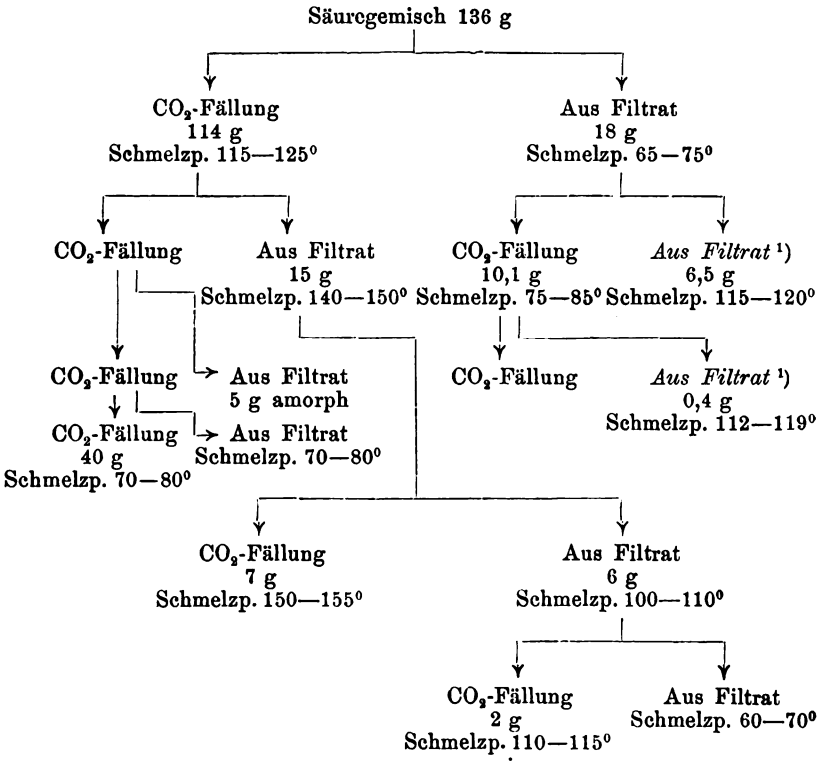
l—m) *Natronlauge-Auszüge.* Aus 10 g des Säuregemisches konnte beim Auflösen in Lauge und fraktionierten Fällen in der oben beschriebenen Weise kein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

Insgesamt wurden etwa 7 g roher Agathen-disäure, entsprechend etwa 0,7 Proc. des Kopals gewonnen.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Schema der Fraktionierung des Sodaauszuges der ätherlöslichen Säuren aus Kaurikopal durch Kohlensäurefällung.



Verarbeitung einer größeren Menge Kaurikopal auf Agathen-disäure.

In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben ist, wurden 10,9 kg des gleichen Kaurikopals in einer Portion verarbeitet. Die dabei erhaltenen Resultate weichen etwas von den bei der kleineren Menge erhaltenen ab, wohl da es nicht ganz möglich ist, bei den stark verschiedenen Quantitäten die gleichen Bedingungen einzuhalten. Die Arbeit war im allgemeinen langwierig infolge der Langsamkeit, mit der die Filtration der Kohlensäureniederschläge vor sich geht. Die ätherische Lösung, die mit Alkali auszuziehen war, betrug 25 Liter. Die Reihenfolge der einzelnen Auszüge war folgende:

[1]) Die krystallisierte Säure wurde nur aus diesen zwei Fraktionen erhalten.

Digitized by Google

a) Mit 25 Liter 2-proc. Ammoncarbonat 18 Stunden geschüttelt
b) „ 25 „ 2- „ „ 50 „ „
c) „ 25 „ 2- „ „ 40 „ „
d) „ 8 „ Wasser einigemal bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt
e) „ 20 „ 2-proc. Sodalösung 12 Stunden geschüttelt
f) „ 20 „ 2- „ „ 15 „ „
g) „ 20 „ 2- „ „ 30 „ „

a) Aus dem dunkel gefärbten Produkt konnten keine krystallisierten Anteile gewonnen werden.

b) Die Lösung der Fällung in verdünnter Natronlauge wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, der entstandene, hell gefärbte Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Der ebenfalls hell gefärbte Niederschlag wird gut mit Wasser ausgewaschen und dann aus einer Mischung von Äthyl- und Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält dabei ein Gemisch öliger Produkte mit schön ausgebildeten Nädelchen, die nach dem Abpressen auf Ton bei 170° schmelzen. Der Schmelzpunkt der 5,6 g des Rohprodukts steigt bei weiterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf 203—204°. Ein Versuch, aus dem Kohlensäureniederschlag durch nochmaliges Zerlegen ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen, ergab nur amorphe Produkte.

c und *d*) Nach dem Ausfällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Filtrieren des Niederschlages wurde die Mutterlauge angesäuert, wobei man nach dem Umkrystallisieren der Fällung aus Methylalkohol 10 g bei 185° schmelzender Krystalle erhält, deren Schmelzpunkt durch weitere Reinigung auf 203° steigt. Aus der Kohlensäurefällung konnte kein krystallisierter Stoff mehr erhalten werden.

e) (1. Sodaauszug). Orientierende Versuche lehrten, daß daraus weitaus der größte Teil der krystallisierenden Säure zu gewinnen war. Die Kohlensäurefällung wurde daher hier achtmal wiederholt, d. h. das Produkt der ersten Kohlensäurefällung wurde von neuem in Alkali gelöst und mit Kohlensäure gefällt, diese Fällung wieder gelöst und gefällt usf. Die Mutterlaugen der Fällungen wurden jeweils mit Essigsäure angesäuert und die Niederschläge aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nur aus den Mutterlaugen der ersten drei Kohlensäurefällungen erhält man krystallisierte Produkte. Die Essigsäureniederschläge wurden jeweils einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach sie bei den ersten drei Fällungen zwischen 180—190° schmolzen. Von diesem Produkt wurden insgesamt 89 g erhalten. Die Produkte von der 4. bis 7. Wiederholung der Operation weisen einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt auf (bei der 4. etwa 110—115° und schließlich bei der 7. zwischen 30—60°) und lieferten beim Umlösen aus Methylalkohol kein krystallisiertes Produkt. Es wurde daher versucht, ob sich nicht Krystalle erhalten ließen nach einer Methode, die beim Weichmanilakopal erfolgreich war (vgl. darüber S. 155, 179). Zu diesem Zwecke wurden alle

Digitized by Google

diese Fällungen vereinigt, in verdünnter Natronlauge gelöst und bei 60° mit so viel 10-proc. Natronlauge versetzt, bis eine Trübung entstand. Nach dem Erkalten wurde die überstehende klare Flüssigkeit von den abgeschiedenen schmierigen Harzsäuresalzen abgegossen und mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde die Mutterlauge mit Essigsäure angesäuert, die erhaltene Fällung lieferte jedoch kein krystallisiertes Produkt.

f) Eine sorgfältige Fraktionierung in der unter e) beschriebenen Weise erlaubte hier keine krystallisierten Anteile zu isolieren. Es wurde daher auch verzichtet, den dritten Sodaauszug (g) in dieser Weise zu fraktionieren.

Insgesamt wurden durch Verarbeitung der Mutterlaugen der erhaltenen krystallisierten Säurefraktionen etwa 115 g der schon ziemlich reinen (Schmelzpunkt etwa 190°) Agathen-disäure erhalten. Die durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol völlig gereinigte Substanz schmilzt bei 203—204° und zeigt $[\alpha]_D = +52{,}3°$ (in 1,72-proc. alkoholischer Lösung).

Dehydrierung des amorphen ätherlöslichen Harzsäuregemisches mit Selen.

Der dritte Sodaauszug (g) des ätherlöslichen Harzsäuregemisches aus 10,9 kg Kaurikopal (siehe vorhergehenden Abschnitt) wurde nach der Methode von Diels, Gädke und Körding[1]) mit Selen dehydriert.

Es wurden dazu 300 g dieses Produkts mit 350 g Selen etwa 55 Stunden in einem Metallbade auf 290—340° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen, filtriert und einer zweimaligen fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterzogen, wobei man folgende Anteile absonderte (bei 0,3 mm): 1. 102—120°, 18 g, 2. 120° bis 130°, 9 g, 3. 130—140°, 8,5 g, 4. 140—150°, 2,2 g, 5. 150—156°, 14 g, 6. 156—162°, 3 g, 7. 162—170°, 12 g. Während die ersten Fraktionen ziemlich leicht flüssig sind, stellen die höheren mit steigendem Siedepunkt stets zäher werdende gelbe Massen dar. Die höchsten Anteile krystallisieren beim Stehen zum großen Teil.

Alle Fraktionen wurden in warmer alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, die Lösungen in Schalen verdunsten gelassen, etwa beigemengtes Öl durch scharfes Absaugen auf einer Nutsche in der Hauptsache abgetrennt, die festen Anteile zur vollständigeren Entfernung der öligen Anteile auf Ton gestrichen und dann die fast ölfreien Kry-

[1]) A. **459**, 1 (1927).

Digitized by Google

stalle, die aus einem Gemisch von Pikrat mit überschüssiger Pikrinsäure bestehen, mit Lauge erwärmt. Die regenerierten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden von neuem in die Pikrate verwandelt und diese aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Frakt. 1 und 2. Das erhaltene Pikrat krystallisiert in langen, orangeroten Nädelchen und schmilzt bei 137—138°. Es erwies sich nach der Mischprobe als identisch mit dem Pikrat des von Ruzicka und Steiger beim Dehydrieren des amorphen Harzsäuregemisches aus Weichmanilakopal mit Schwefel isolierten *Methyl-äthyl-naphtalin.* Dagegen war es verschieden von dem ebenfalls bei 138° schmelzenden, rotgefärbten Pikrat, das aus dem bei etwa 139° (0,8 mm) siedenden Kohlenwasserstoff entsteht, der durch Dehydrierung der Agathen-disäure gebildet wird[1]) und das auch hier aus den Frakt. 3 und 4 isoliert werden konnte. Die letztere Mischprobe schmilzt bei etwa 110—115°.

Frakt. 3 und 4 gaben ein Pikratgemisch, bestehend aus gelben und roten Krystallen. Es wurde daher der Kohlenwasserstoff nochmals regeneriert und sorgfältig im Vakuum fraktioniert. Der höhersiedende Anteil gab danach das gleiche bei 123—124° schmelzende gelbe Pikrat, das aus den Frakt. 5—7 erhalten wird. Der tiefer siedende Anteil liefert dagegen das rotgefärbte Pikrat, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren bis auf 138° gebracht werden konnte. Auch mit diesem Pikrat wurden Mischproben ausgeführt, die seine Identität mit dem roten Pikrat des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ aus Agathen-disäure[1]) anzeigten.

Frakt. 5—7. Bei wiederholtem Umkrystallisieren des gelben Pikrats, das aus allen drei Fraktionen entstanden war, wird ein Schmelzpunkt von 123—124° erreicht. Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Reten-pikrat gibt keine Depression. Das Vorliegen von Reten wurde dann noch weiter sichergestellt durch Untersuchung des aus dem Pikrat regenerierten Kohlenwasserstoffs, der nach Um-

[1]) Vgl. darüber eine spätere Mitteilung.

Digitized by Google

krystallisieren aus Alkohol bei 97° schmilzt. Das daraus gewonnene Chinon zeigt den Schmelzp. 198° und dessen Chinoxalin 164°. Die Mischproben mit Reten und den entsprechenden Retenderivaten zeigten keine Depression.

Es ist von Interesse hervorzuheben, daß bei dieser Dehydrierung kein Pimanthren nachgewiesen werden konnte.

II. Verarbeitung des Weichmanilakopals.

Systematische Trennung der sauren Kopalbestandteile mit Alkalien.

500 g des handelsüblichen Weichmanilakopals, der uns seinerzeit in freundlicher Weise von den Lackwerken Altstetten bei Zürich überlassen wurde und der auch bei der Untersuchung von Ruzicka und Steiger benutzt wurde, werden gepulvert und 3 Tage mit 1,5 Liter Äther geschüttelt, wobei der ganze Kopal bis auf einen kleinen Rest von Fremdbestandteilen in Lösung geht. Beim Verdünnen der Lösung mit Äther bildet sich ein amorpher Niederschlag; es wurde daher so viel Äther zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr weiter vermehrt. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt und durch Abdestillieren auf 2 Liter konzentriert. Der in Äther unlösliche Teil beträgt 110 g.

Diese ätherische Lösung wurde dann nach und nach wiederholt mit 2-proc. Lösungen von Ammoncarbonat, Soda und Natriumhydroxyd ausgeschüttelt (jeweils 24 Stunden mit neuen Alkalilösungen), wie es oben bei der analogen Behandlung des Kaurikopals beschrieben ist. Die alkalischen Auszüge wurden jeweils einmal mit Äther ausgeschüttelt, durch Einleiten von Dampf vom gelösten Äther befreit und dann nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die schließlich im Äther zurückbleibenden neutralen (= 54 g) Bestandteile wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Folgende Tabelle 3 gibt über die erhaltenen Resultate in quantitativer Beziehung nähere Auskunft.

Der *Ammoniumcarbonatauszug* (*a*) gibt beim Ansäuern einen dunkel gefärbten, klebrigen Niederschlag, der nach niederen Fettsäuren riecht, bei 60° schmilzt und nicht weiter untersucht wurde.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Trennung der ätherlöslichen Säuren des Weichmanilakopals.

Reagens	Volum. desselben	Gewicht der ausgezogenen Säure	Schmelzpunkt derselben
a) 2-proc. Ammon. carb. .	500 ccm	9 g	—
b) 2-proc. Sodalösung . .	1000 „	275 „	115—125°
c) „ „ . .	500 „	19 „	110—120°
d) Wasser (2 mal) . . .	1000 „	8 „	65—75°
e) 5-proc. Natronlauge. .	1000 „	14 „	105—115°
f) Wasser (2 mal) . . .	500 „	1,5 g	100—115°
g) 5-proc. Natronlauge .	1000 „	8 g	65—67°

Beim Schütteln der ätherischen Harzlösung mit 1000 ccm 2-proc. *Sodalösung* entsteht eine dicke, nicht trennbare Emulsion. Eine glatte Scheidung der wäßrigen von der ätherischen Schicht konnte jedoch erzielt werden beim Zusatz von etwa 100 ccm 10-proc. Natronlauge und ganz leichtem Umschwenken des Gemisches. Ein Schütteln nach dem Zusatz der Lauge zur Sodalösung wurde natürlich vermieden, um nicht allzuviel der in Sodalösung nicht direkt gelösten Produkte nachträglich noch durch die Lauge zu lösen.

Nach dem Befreien der alkalischen Auszüge vom gelösten Äther und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man fast farblose, flockige Niederschläge, die amorph waren und in keinem Falle durch Umlösen aus den üblichen Lösungsmitteln in krystallisierter Form erhalten werden konnten.

b und *c*. Die Substanzen aus den ersten zwei Sodaauszügen (zusammen etwa 295 g) wurden gemeinsam unter Erwärmen in verdünnter Sodalösung gelöst, die Lösung auf 6 Liter verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei entsteht ein dicker, hell gefärbter Niederschlag (nach Waschen und Trocknen 193 g), der auf Filtrierleinen abgesaugt und 4 mal mit Wasser nachgewaschen wurde. Die Waschwässer wurden nicht zum Hauptfiltrat gegeben, sondern gesondert mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der flockige Niederschlag aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt etwa 190° erhalten

Digitized by Google

wurden (7,7 g). Die 193 g des ersten Kohlensäureniederschlags wurden wieder in verdünnter Sodalösung gelöst und mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages (dieser wurde noch dreimal aus verdünnter alkalischer Lösung mit Kohlensäure gefällt, ohne daß dann aus der Mutterlauge ein krystallisierbares Produkt zu erhalten gewesen wäre) erhält man beim Ansäuern der Mutterlauge eine Fällung, die aus Methylalkohol umkrystallisiert 13,2 g Krystalle vom Schmelzp. 194—195° liefert.

Das Filtrat von der ersten (193 g betragenden) Kohlensäurefällung gibt beim Ansäuern einen Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol ein Gemisch von Krystallen mit amorphem Produkt lieferte, das bei etwa 175° schmolz. Diese Menge wurde daher einer nochmaligen Trennung mit Kohlensäure (über die Fällung siehe unten) unterzogen, wonach beim Ansäuern des Filtrats und Umkrystallisieren des dabei erhaltenen Niederschlages 6 g Krystalle vom Schmelzp. 195° erhalten wurden. Eine nochmalige Behandlung der eben erwähnten Fällung in der gleichen Weise lieferte noch 0,5 g Krystalle. Weitere Versuche, die anderen oben erhaltenen amorphen Niederschläge zur Gewinnung von Krystallen zu verwerten, lieferten nur amorphe Produkte.

Insgesamt wurden so aus den Sodaauszügen *b* und *c* 25 g Agathen-disäure vom Schmelzp. 203—204° erhalten.

d bis *g*. Die Waschwässer nach den Soda-Auszügen wurden zusammen mit den *Natronlauge-Auszügen* verarbeitet (zusammen etwa 32 g). Die Substanz wird in einem geringen Überschuß Sodalösung gelöst, auf 1 Liter verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Ansäuern der Mutterlauge wurde die gefällte Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach sie bei 196° schmilzt (4,3 g). Aus den Waschwässern des Kohlensäureniederschlags werden 2 g krystallisierter Säure von etwa demselben Schmelzpunkt erhalten. Nach weiterem Umkrystallisieren dieser zwei Substanzen aus Methylalkohol wird leicht reine Agathen-disäure vom Schmelzp. 203—204° erhalten, die mit den anderen schon gewonnenen Präparaten

Digitized by Google

des gleichen Schmelzpunktes keine Depression gibt. Vier Wiederholungen der fraktionierten Fällung des Kohlensäureniederschlags mit Kohlensäure und Essigsäure gaben nur amorphe Produkte.

Insgesamt wurden bei dieser Verarbeitung etwa 34 g krystallisierter Harzsäure (etwa 6,8 Proc. des Kopals und fast 10 Proc. der ätherlöslichen Harzsäuren) isoliert.

Verarbeitung einer größeren Menge Weichmanilakopal auf Agathen-disäure.

In ähnlicher Weise, wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, wurden 6,7 kg des gleichen Weichmanilakopals aufgearbeitet. Es haben sich dabei einige Änderungen als zweckmäßig erwiesen. Die ätherische Harzlösung wurde in folgender Weise ausgeschüttelt.

1. 2 mal mit 2-proc. Ammon. carb. je 24 Stunden.
2. Die Waschwässer wurden dem zweiten Ammoncarbonatauszug zugefügt.
3. 3 mal mit 2-proc. Sodalösung je 24 Stunden.
4. Die Waschwässer wurden dem dritten Sodaauszug zugefügt.
5. 2 mal mit 2-proc. Natronlauge.

Der *erste Ammoncarbonat-Extrakt* lieferte auch bei wiederholter fraktionierter Fällung mit Kohlensäure nur amorphe Produkte.

Der *zweite Ammoncarbonat-Auszug* lieferte, nachdem der gelöste Äther entfernt war, beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen nur schwach gefärbten Niederschlag, der in gewöhnlicher Weise mit Kohlensäure fraktioniert wurde. Die aus dem Filtrat regenerierte Säure war nicht zum Krystallisieren zu bringen; sie wurde daher in Äther gelöst, mit 6-proc. Ammoncarbonatlösung ausgezogen und die aus dem Ammoniumsalz abgeschiedene Säure wieder mit Kohlensäure fraktioniert. Die nun aus dem Filtrat erhaltene Säure lieferte nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast 6 g krystallisierten Produkts von Schmelzp. 190°.

Der *erste Sodaauszug* wurde auf 40 Liter verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und die übliche Fraktionierung noch zweimal wiederholt. Die so aus den Mutterlaugen isolierten, fast farblosen amorphen Produkte, die alle bei etwa 60° unscharf schmelzen, lieferten beim Umlösen aus Methylalkohol keine Krystalle. Die Hauptmenge der im Sodaauszug ursprünglich enthaltenen Harzsäuren war natürlich durch die Kohlensäure ausgefällt worden. Es gelang dann durch folgendes Verfahren (worauf schon oben beim Kaurikopal hingewiesen wurde), aus den vereinigten Kohlensäureniederschlägen Krystalle zu isolieren. Es sei hervorgehoben, daß die Anwendung der gleichen Methode auf die aus den Filtraten der Kohlensäureniederschläge isolierten Produkte ohne den gewünschten Erfolg war.

Digitized by Google

Die vereinigten Kohlensäureniederschläge wurden also in verdünnter Natronlauge gelöst und die klare Lösung auf 10 Liter verdünnt. Unter beständigem Rühren und Erwärmen auf etwa 50—60° wurde bis zur beginnenden Trübung 15-proc. Natronlauge zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte hat sich eine reichliche Menge Natriumsalz in Form einer dicken Paste abgesetzt. Die alkalische Lösung war davon leicht abzudekantieren. Nach der Sättigung derselben mit Kohlensäure, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags und Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salzsäure wird eine beträchtliche, fast farblose Fällung erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Methylalkohol bei 196—197° schmilzt (= 65 g).

Die eben erwähnte dicke Paste von Natriumsalzen wurde in viel Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Man erhielt so wieder nach dem Umkrystallisieren der Fällung aus Methylalkohol 44 g der bei 195—196° schmelzenden fast reinen Agathendisäure.

Die Kohlensäureniederschläge, herrührend von diesen beiden Operationen wurden vereinigt und in der gleichen Weise (in verdünnter alkalischer Lösung bei 60° mit 15-proc. Lauge versetzt, das in der Kälte gelöst Gebliebene durch Kohlensäure partiell gefällt und dann schließlich die Mutterlauge angesäuert) 4 mal behandelt. Man erhielt so zusammen wieder 56 g der bei 195° schmelzenden krystallisierten Säure. Eine nochmalige Wiederholung der Operationen lieferte kein krystallisiertes Produkt mehr.

Bei dem *zweiten Sodaauszug* wurden in der Hauptsache dieselben Erfahrungen gemacht wie beim ersten. Es wurden insgesamt daraus 68 g der krystallisierten Säure vom Schmelzp. 196—197° gewonnen.

Der *dritte Sodaauszug* lieferte schon bei der Trennung mit Kohlensäure in der üblichen Weise 11 g Krystalle. Bei weiterem Arbeiten in der beim ersten Sodaauszug beschriebenen Weise erhielt man noch 28 g des krystallisierten Produkts.

Der *erste Natronlaugeauszug* gab bei der Trennung durch Kohlensäure 13 g krystallisierter Säure vom Schmelzp. 192—194°. Weitere Verarbeitung der Nebenprodukte lieferte hier keine Krystalle mehr.

Der *zweite Kohlensäureauszug* ergab in der gleichen Weise 9 g krystallisiertes Produkt vom Schmelzp. 188—190°.

Zusammen wurden aus den 6,7 kg Kopal etwa 300 g fast reine Agathen-disäure erhalten, entsprechend einer etwa 4,5-proc. Ausbeute, also weniger als bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verarbeitung von 500 g des gleichen Kopals. Bei der Verarbeitung großer Kopalmengen zur Gewinnung der Agathen-disäure lohnt es sich jedoch nicht, auf die äußerste erreichbare Ausbeute allzu viel Gewicht

Digitized by Google

zu legen, da die dazu nötigen Operationen zu zeitraubend sind, um den Mehraufwand an Arbeit zu rechtfertigen. Übrigens konnte aus den oben beschriebenen krystallisierten Präparaten von verschiedenen Schmelzpunkten durch weiteres Umkrystallisieren leicht reine Agathen-disäure erhalten werden.

III. Verarbeitung des Hartmanilakopals.

Systematische Trennung der sauren Kopalbestandteile mit Alkalien.

Es wurde hier eine Kombination der modifizierten Methoden, die Scheiber beim Hartmanilakopal und Horrmann beim Weichmanilakopal benützten, angewandt.

250 g gepulverten Hartmanilakopals, der von den Lackwerken in Altstätten bei Zürich geliefert war, wurden in 1 Liter 5-proc. Kalilauge suspendiert und solange Wasserdampf durchgeleitet, bis kein flüchtiges Öl mehr übergeht, wozu etwa 2—3 Stunden nötig sind. Als Rückstand erhält man so eine klare, gelb gefärbte Lösung, die mit Wasser verdünnt und unter guter Kühlung mit Salzsäure angesäuert wurde. Der gebildete, fast farblose, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das so erhaltene Gemisch von Harzsäuren wurde in folgender Weise 5mal mit Ammoncarbonat ausgezogen.

Ammoncarbonatauszüge. Die ganze Substanzmenge wurde mit 2 Litern 6-proc. Ammoncarbonatlösung 15 Minuten kräftig geschüttelt und dann filtriert. Nach dem Ansäuern des Filtrats, Abfiltrieren und Waschen des flockigen, fast farblosen Niederschlags wird dieser aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, wonach Krystalle vom Schmelzpunkt 190—192° erhalten werden, die bei nochmaligem Umlösen aus reinem Methylalkohol bei 203—204° schmelzen (1 g). Das Ungelöste von der ersten Behandlung wird erneut mit 3 Liter 6-proc. Ammoncarbonatlösung 2 Stunden kräftig geschüttelt, filtriert und das Filtrat genau in der gleichen Weise behandelt wie beim ersten Auszug. Man erhielt so 13,4 g Agathen-disäure vom Schmelzp. 203°. Das Ungelöste wurde nun 16 Stunden mit 4 Liter der Ammoncarbonatlösung geschüttelt, wonach 10 g der reinen Agathen-

Digitized by Google

disäure gewonnen werden. Als das jetzt noch in Ammoncarbonat ungelöst gebliebene noch zweimal in dieser Weise verarbeitet wurde, erhielt man nur tief schmelzende Produkte (zwischen etwa 60—80°), woraus sich keine krystallisierte Substanz mehr isolieren ließ.

Weitere Trennung mit Kohlensäure. Das schließlich in Ammoncarbonat ungelöst gebliebene Harzsäuregemisch wurde in 2-proc. Natronlauge gelöst und bei etwa 50—60° mit soviel 10-proc. Lauge versetzt, bis eine leichte Trübung entstand. Nach dem Abkühlen wurde die klare Lösung vom abgeschiedenen Harzkuchen abgegossen und mit Kohlensäure gesättigt. Der entstandene dicke Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Die dabei erhaltene Fällung schmilzt nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Methylalkohol bei 193—195° und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 203—204° (3 g). Der durch 10-proc. Natronlauge gefällte harzige Kuchen der Natriumsalze wurde in reichlich Wasser gelöst und einer Trennung durch Sättigen mit Kohlensäure unterworfen. Es konnten dabei aber keine Krystalle mehr gewonnen werden; man erhielt aus dem Filtrat nur sehr wenig Substanz, die sehr tief schmolz.

„Abfall"-Verarbeitung. Die gesammelten Kohlensäureniederschläge wurden mit 1 Liter 6-proc. Ammoncarbonatlösung kräftig geschüttelt. Aus dem dabei gelösten Anteil erhielt man 2,5 g reiner Agathen-disäure.

Die tiefschmelzenden Fraktionen (etwa zwischen 60° bis 80°), die bei den obigen Behandlungen mit Ammoncarbonat wie auch mit Kohlensäure erhalten wurden, betragen etwa 16 g. Beim Schütteln derselben mit 500 ccm 6-proc. Ammoncarbonatlösung erhält man beim Verarbeiten des gelösten Anteils in der üblichen Weise über 2 g Agathendisäure.

Zusammen wurden aus den 250 g Kopal 32 g Agathendisäure erhalten (= fast 13 Proc.).

Verarbeitung größerer Mengen Hartmanilakopals.

In der gleichen Weise wurden 8,7 kg Kopal in 3 Portionen verarbeitet. Die Wasserdampfdestillation wurde unterlassen, da dabei

Digitized by Google

nur wenig über 2 Proc. ätherisches Öl erhalten wird und dieses bei der weiteren Verarbeitung nicht stört. Es wurden etwa 13,5 Proc. reiner Agathen-disäure gewonnen. Die bei den einzelnen Operationen erhaltenen Substanzmengen, worunter oberhalb 190° schmelzende Präparate zu verstehen sind, findet man in folgender Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Verarbeitung von Hartmanilakopal auf Agathen-disäure.

Gew. Kopal	Ammoncarbonatauszüge				Kohlendioxydbehandlung	Abfallverarb.	Zusamm. Gew.	%
g	1	2	3	4			g	
1500	15,9	59,8	41,2	24,1	46,6	9,7	197,3	13,2
3000	177,0	112,5	13,3		95,6	11,8	410,2	13,7
4200	297,0	159,0	61,0		87,4	12,2	616,6	14,7

Die bei den gleichen Operationen der drei Versuche erhaltenen Substanzen wurden zusammen weiter umkrystallisiert und von den erhaltenen Präparaten der Agathen-disäure, die alle bei 203—204° schmelzen, die Drehung bestimmt. Die beobachteten Werte von $[\alpha]_D$ sind:

1. Ammoncarbonatauszug + 55,9 (in 4,26-proc. alkohol. Lösung)
2. „ + 58,4 („ 3,44 proc. „ „)
3. „ + 53,2 („ 2,84-proc. „ „)

Bei Kohlensäurebehandl. + 56,7 („ 3,49-proc. „ „).

Es sei hervorgehoben, daß es für die präparative Gewinnung der Agathen-disäure in großen Mengen zweckmäßig ist, sich mit der bei den drei ersten Ammoncarbonatauszügen erhältlichen Substanzmenge zu begnügen, da die Isolierung des Restes von höchstens $^1/_4$ der gesamten erhaltbaren krystallisierten Harzsäure verhältnismäßig viel Mühe verursacht, die bei dem geringen Preis des Kopals nicht lohnend ist.

IV. Über die Agathen-disäure und deren Hydrierungsprodukt.

Krystallographische Untersuchung von drei Präparaten der Agathen-disäure aus Weichmanila-, Hartmanila- und Kaurikopal.

Bei sehr langsamem Krystallisieren gelingt es, die Agathen-disäure in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. H. Goedhart hat dieselben im hiesigen geolog.-mineralog. Institut (Direktion Prof. L. M. R. Rutten) untersucht und berichtet darüber folgendes:

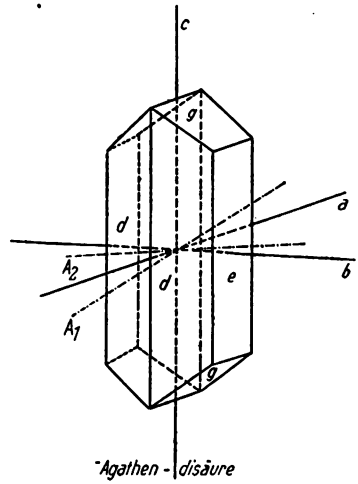
Digitized by Google

„Die Krystalle wurden mittels des zweikreisigen Goniometers gemessen. Die drei Präparate zeigen rhombische Symmetrie. Bei verschiedenen Individuen der aus Hart- und aus Weichmanilakopal gewonnenen Krystalle werden ziemlich gut übereinstimmende Resultate erzielt. Leider wurde infolge Vizinalflächenbildung die Brauchbarkeit vieler Zahlen herabgesetzt. Die aus dem Kaurikopal gewonnenen Krystalle waren nicht genügend gut ausgebildet, so daß es dabei nicht möglich war, einigermaßen übereinstimmende Resultate bei der Messung verschiedener Krystallindividuen zu erreichen.

Die Krystalle sind nach der C-Achse gestreckt und die beobachteten Formen waren: d (110), e (010), g (011). Die unten angegebenen Zahlen sind Mittelwerte von Messungen an je vier ausgewählten Krystallen. Gute Übereinstimmung der Resultate ergab sich bei:

		Weichmanila	Hartmanila
Normalwinkel	d (110), e (010)	46° 7′ (± 10′)	46° 9′ (± 10′)
„	e (010), g (011)	43° 6′ (± 12′)	43° 10′ (± 5′).

In den Klammern sind die beobachteten maximalen Abweichungen zwischen den brauchbarsten Werten angeführt. Aus den Winkeln d e und e g ergibt sich für das Achsenverhältnis bei den Krystallen aus Weichmanilakopal a : b : c = 0,961 : 1 : 1,028 und bei denen aus Hartmanilakopal a : b : c = 0,960 : 1 : 1,019 (vgl. nebenstehende Figur).



Agathen-disäure

Optische Messungen. Es war nicht möglich, mittels des Totalrefraktometers nach Abbe-Pulfrich die Werte der drei Hauptbrechungsindices zu bestimmen. Die Methode mittels der Beckeschen Linie ergab folgendes Resultat. Der mittlere Brechungsindex bei den drei verschiedenen Präparaten wurde bestimmt zu n = 1,559, während $n_c > n_b > n_a$ ist. Von einem ausgewählten Krystall des Präparats aus Weichmanilakopal wurde ein Achsenbild gemacht. Es wurde dabei ein deutliches Achsenbild eines zweiachsigen Krystalls mit sehr starker Dispersion beobachtet, wodurch die Substanz sehr gut gekennzeichnet wird. Der Krystall ist negativ, da die schnellste Schwingungsrichtung (n_a) diejenige der spitzen Bisektrix ist. Mit Hilfe einer Platte von bekanntem Achsenwinkel ergab sich:

$$2V_{rot} = 26° 46'$$
$$2V_{grün} = 33° 42'$$
$$2V_{\lambda D} = 30° 24'.$$

Digitized by Google

Es war nicht möglich bei den vom Hartmanila- und vom Kaurikopal stammenden Krystallen ein brauchbares Achsenbild zu erhalten."

Analysen der Agathen-disäure.

Die Makroanalysen sind mit Kupferoxyd im Mischrohr ausgeführt. Die Verwendung von Bleichromat erwies sich dabei als unnötig. Richtige Resultate werden nur erhalten, wenn man die Substanz sehr langsam und gleichmäßig verbrennt.

a) Aus Hartmanilakopal. 0,1056, 0,1072, 0,1014 g Subst.: 0,2789 0,2820, 0,2681 g CO_2, 0,0850, 0,0860, 0,0826 g H_2O. — 4,823, 4,527 mg Subst.: 12,740, 11,950 mg CO_2, 3,91, 3,62 mg H_2O.

$C_{20}H_{30}O_4$	Ber. C 71,81	H 9,04
$C_{20}H_{28}O_4$	„ „ 72,24	„ 8,49
	Gef. „ 72,01, 71,73, 72,11, 72,06, 72,01	„ 9,01, 8,98, 9,12, 9,08, 8,97.

b) Aus Weichmanilakopal. 0,1327, 0,1044 g Subst.: 0,3508, 0,2743 g CO_2, 0,1064, 0,0831 g H_2O. — 4,960, 4,801 mg Subst.: 13,070, 12,680 mg CO_2, 4,00, 3,89 mg H_2O.

Gef.	C 72,09, 71,66	H 8,97, 8,91
„	„ 71,92, 72,06	„ 9,03, 9,07.

c) Aus Kaurikopal. 0,1010, 0,0989 g Subst.: 0,2660, 0,2609 g CO_2, 0,0825, 0,0813 g H_2O. — 4,903, 4,860 mg Subst.: 12,870, 12,800 mg CO_2, 3,93, 3,95 mg H_2O.

Gef.	C 71,83, 71,94	H 9,14, 9,19
„	„ 71,59, 71,83	„ 8,97, 9,10.

Die Analysen aller drei Präparate stimmen also am besten auf die Formel $C_{20}H_{30}O_4$. Die Kohlenstoffwerte stehen zum großen Teil auch mit der um 2 H-Atome ärmeren Formel im Einklang. Den Ausschlag für die erstere Formel geben die H-Werte, die auch bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit, durchschnittlich 0,5% höher sind, als der Formel $C_{20}H_{28}O_4$ entsprechen würde.

Über den Dimethylester der Agathen-disäure.

30 g reinster Agathen-disäure wurden in wenig heißem Methylalkohol gelöst und mit 5-proc. Kalilauge und Phenolphtalein als Indikator neutralisiert; die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und bei etwa 50—60° mit wäßriger Silbernitratlösung gefällt. Das farblose, körnige Silbersalz wurde abfiltriert, gewaschen und im Vakuum bei etwa 60° getrocknet. Nach 15 stündigem Kochen desselben in absolutem Äther mit Methyljodid ist die Umsetzung

Digitized by Google

beendigt. Bei verschiedenen Versuchen erhielt man nach der Aufarbeitung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge etwa 25 g (75% Ausbeute) an rohem Dimethylester, der auch bei langem Stehen nicht krystallisiert. Bei der Destillation siedet die ganze Masse sehr einheitlich bei 196—198° (0,6 mm) als sehr zähflüssige, farblose Masse. Weder vor, noch nach der Destillation konnte bei Anwendung der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ein Krystallisieren des Esters bewirkt werden. Aus allen drei untersuchten Kopalsorten wurde in gleicher Ausbeute ein Dimethylester von gleichem Siedep. erhalten.

a) *Aus Hartmanilakopal.*

$[\alpha]_D = +61{,}2$ (in 7,32-proc. alkoholisch. Lösung)
$d_4^{14} = 1{,}076$, $n_D^{14} = 1{,}5178$, M_D gef. für $C_{22}H_{32}O_4 = 101{,}43$
„ „ $C_{22}H_{34}O_4 = 101{,}99$

Ber. für $C_{22}H_{32}O_4$ $\overline{|}_2$ (hydr. Phenanthrenring[1]) = 99,57
„ „ $C_{22}H_{32}O_4$ $\overline{|}_3$ „ Naphtalinring) = 101,30
„ „ $C_{22}H_{34}O_4$ $\overline{|}_2$ „ „ = 101,77

0,1214, 0,0898, 0,1530 g Subst.: 0,3256, 0,2403, 0,4102 g CO_2, 0,1016, 0,0760, 0,1288 g H_2O.

$C_{22}H_{34}O_4$	Ber.	C 72,88	H 9,48
$C_{22}H_{32}O_4$	„	„ 73,28	„ 8,96
	Gef.	„ 73,14, 72,97, 73,11	„ 9,36, 9,47, 9,42.

b) *Aus Weichmanilakopal.*

$[\alpha]_D = +54{,}6°$ (in 4,4-proc. alkoholischer Lösung)
$d_4^{11} = 1{,}080$, $n_D^{11} = 1{,}5194$, M_D gef. für $C_{22}H_{32}O_4 = 101{,}31$
„ „ $C_{22}H_{34}O_4 = 101{,}87$.

0,1510, 0,1028, 0,1333 g Subst.: 0,4046, 0,2750, 0,3572 g CO_2, 0,1277, 0,0864, 0,1129 g H_2O.

Gef. C 73,07, 72,97, 73,07 H 9,46, 9,41, 9,47.

c) *Aus Kaurikopal.*

$[\alpha]_D = +55{,}4°$ (in 4,26-proc. alkoholischer Lösung)
$d_4^{17} = 1{,}077$, $n_D^{17} = 1{,}5163$, M_D gef. für $C_{22}H_{32}O_4 = 101{,}23$
„ „ $C_{22}H_{34}O_4 = 101{,}55$

0,2133, 0,1472, 0,1622 g Subst.: 0,5720, 0,3939, 0,4354 g CO_2, 0,1790, 0,1242, 0,1378 g H_2O.

Gef. C 73,13, 72,98, 73,21 H 9,39, 9,44, 9,51.

---

[1]) Die Bezeichnung „Phenanthrenring" gilt hier nur als Beispiel eines tricyclischen Ringsystems.

Digitized by Google

Die gefundenen Kohlenstoffwerte würden eine Entscheidung zwischen den zwei in Erwägung gezogenen Formeln nicht erlauben, während die Wasserstoffwerte deutlich für die wasserstoffreichere $C_{22}H_{34}O_4$ sprechen. Die gefundenen Werte der Molekularrefraktion stehen mit den beiden, einen hydrierten Naphtalinring enthaltenden Formeln gut im Einklang. Die Formel eines hydrierten Phenanthrenderivats, wofür die gefundene Molekularrefraktion durchschnittlich eine $EM_D = +1{,}7$ zeigt, also den auf eine Kohlenstoffdoppelbindung entfallenden Betrag, ist danach wohl ziemlich ausgeschlossen. Am wahrscheinlichsten bleibt somit die Formel $C_{22}H_{34}O_4$ enthaltend zwei Doppelbindungen und mithin einen hydrierten Naphtalinring.

Über die Tetrahydro-agathen-disäure.

Die aus den drei verschiedenen Kopalen gewonnenen Präparate der Agathen-disäure wurden der katalytischen Reduktion unterworfen. Es werden bei Zimmertemperatur sowohl in Essigester, wie auch in Eisessiglösung, ferner in Gegenwart von Platinschwarz, wie auch von Platinoxydkatalysator nach Adams zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen, ohne daß ein deutlicher Unterschied in der Geschwindigkeit der Reduktion der beiden Doppelbindungen zu beobachten gewesen wäre. Die erhaltenen Reduktionsprodukte erwiesen sich gegen Brom wie auch gegen Tetranitromethan als vollkommen gesättigt, wovon man sich bei allen Reduktionsversuchen überzeugt hatte.

Bei keinem der erhaltenen Präparate war es möglich nach den üblichen Methoden eine Krystallisation zu erzielen. Das Tetrahydroprodukt stellt eine zähe, farblose Masse dar, die wohl aus einem Gemisch verschiedener Stereoisomerer besteht, die sich gegenseitig am Krystallisieren hindern. Zur genaueren Untersuchung wurden daher die einzelnen erhaltenen Präparate über die Silbersalze, in der oben bei der Agathen-disäure selbst beschriebenen Weise und mit der gleichen Ausbeute, in die Dimethylester übergeführt, die auch nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Die Dimethylester sind fast farblose, dickflüssige Öle, die gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt sind. Der Siedepunkt liegt bei 1 mm Druck bei 189—190° und bei 0,1 mm bei 165—166°.

Digitized by Google

a) *Aus Hartmanilakopal.*

$[\alpha]_D = + 47{,}9°$ (in 4,38-proc. alkoholischer Lösung)

0,1820, 0,1717, 0,0973 g Subst.: 0,4812, 0,4548, 0,2575 g CO_2, 0,1719, 0,1623, 0,0902 g H_2O.

$C_{22}H_{38}O_4$	Ber.	C 72,06	H 10,46
$C_{22}H_{36}O_4$	„	„ 72,47	„ 9,96
	Gef.	„ 72,09, 72,24, 72,18	„ 10,56, 10,58, 10,37.

b) *Aus Weichmanilakopal.*

$[\alpha]_D = + 43{,}9°$ (in 5,92-proc. alkohol. Lösung)

0,1009, 0,1176 g Subst.: 0,2669, 0,3114 g CO_2, 0,0958, 0,1111 g H_2O.

Gef. C 72,18, 72,21 H 10,63, 10,57.

c) *Aus Kaurikopal.*

$[\alpha]_D = + 42{,}2°$ (in 6,4-proc. alkohol. Lösung)

0,1118, 0,0818, 0,1428 g Subst.: 0,2959, 0,2168, 0,3781 g CO_2, 0,1052, 0,0766, 0,1319 g H_2O.

Gef. C 72,19, 72,28, 72,21 H 10,53, 10,47, 10,34.

Molekularrefraktionen der Dimethylester. Zur besseren Kontrolle wurden ausgehend von jedem der drei Kopale (bezeichnet wie oben mit a, b und c, vgl. Tabelle 5) je zwei verschiedene Präparate untersucht, wovon das eine bei Zimmertemperatur im Pulfrich-Refraktometer (unten mit 1 bezeichnet) und das andere bei 35° im Eykman-Refraktometer gemessen wurde (unten mit 2 bezeichnet). Im letzteren Falle wurde zur Dichtebestimmung auch ein Eykmansches Pyknometer benützt. Ferner wurde noch beim Hartmanilakopal ein Dimethylester einer in Eisessiglösung hydrierten Agathen-disäure untersucht (a. 3), während alle anderen Präparate durch Hydrierung in Essigester hergestellt waren.

Tabelle 5.

Mol. Refr. verschiedener Präparate des Dimethylesters der Tetrahydroagathendisäure

a) Hartmanilakopal

1.	$d_4^{20} = 1{,}040$ $n_D^{20} = 1{,}4910$	Gef. M_D $C_{22}H_{36}O_4 = 101{,}4$,	M_D $C_{22}H_{38}O_4 = 102{,}1$
2.	$d_4^{35} = 1{,}029$ $n_D^{35} = 1{,}4857$	„ „ „ $= 101{,}6$,	„ „ $= 102{,}0$
3.	$d_4^{21} = 1{,}041$ $n_D^{21} = 1{,}4904$	„ „ „ $= 101{,}5$,	„ „ $= 102{,}1$

b) Weichmanilakopal

1.	$d_4^{17} = 1{,}040$ $n_D^{17} = 1{,}4908$	Gef. M_D $C_{22}H_{36}O_4 = 101{,}4$,	M_D $C_{22}H_{38}O_4 = 102{,}0$
2.	$d_4^{34} = 1{,}030$ $n_D^{34} = 1{,}4856$	„ „ „ $= 101{,}5$,	„ „ $= 102{,}0$

c) Kaurikopal

1.	$d_4^{20} = 1{,}044$ $n_D^{20} = 1{,}4917$	Gef. M_D $C_{22}H_{36}O_4 = 101{,}2$,	M_D $C_{22}H_{38}O_4 = 101{,}7$
2.	$d_4^{34} = 1{,}031$ $n_D^{34} = 1{,}4855$	„ „ „ $= 101{,}4$,	„ „ $= 102{,}0$
		Ber. „ „ $= 100{,}49$,	„ „ $= 102{,}69$

Digitized by Google

Von den Analysenwerten der verschiedenen Präparate der Tetrahydroester erlauben die gefundenen Prozentzahlen für Wasserstoff auf das Vorliegen der wasserstoffreicheren Formel $C_{22}H_{38}O_4$ zu schließen, während die Kohlenstoffwerte allein eine sichere Entscheidung nicht erlauben würden. Die unter Zugrundelegung der Formel $C_{22}H_{38}O_4$ gefundenen Mol. Refr. von durchschnittlich 102,0 zeigen ein negatives Inkrement $EM_D = -0{,}7$. Für die gesättigte Formel $C_{22}H_{36}O_4$ würde sich ein EM_D = etwa $+1$ ergeben. Diese Formel ist aber abgesehen von den Analysenresultaten schon daher ziemlich ausgeschlossen, da sie einem hydrierten tricyclischen Ringsystem entspricht, dessen Unwahrscheinlichkeit schon oben gelegentlich der Diskussion der beim Agathen-disäure-dimethylester gewonnenen Resultate hervorgehoben wurde. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Analysenresultate und der Werte für M_D der Tetrahydroester gewinnt die Formel $C_{22}H_{38}O_4$, enthaltend ein gesättigtes bicyclisches Ringsystem, außerordentlich an Wahrscheinlichkeit.

V. Über die Nor-agathensäure und deren Hydrierungsprodukt.

Darstellung der Nor-agathensäure.

Beim Erhitzen der Agathen-disäure über den Schmelzpunkt wird Kohlendioxyd abgespalten. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es ist dabei ratsam, mit der Destillation zu warten, bis wirklich alle Dicarbonsäure zersetzt ist, da man sonst während des Destillierens durch heftiges Schäumen behindert wird. Das übergehende hellgefärbte Destillat erstarrt bald zu einer harten glasigen Masse, während ein beträchtlicher Destillationsrückstand im Kolben zurückbleibt. Aus 20 g Dicarbonsäure werden so 15 g Destillat vom Siedep. 194—205° (1 mm) erhalten. Beim Trennen mit Natronlauge wird daraus nur eine geringfügige Menge neutralen Anteils (bei verschiedenen Versuchen höchstens 0,5 g) gewonnen. Der saure Teil siedet bei 195—197° (0,9 mm) bzw. 180—183° (0,4 mm), ohne einen Destillationsrückstand zu hinterlassen. Die destillierte Säure kann beim langsamen

Digitized by Google

Abkühlen der Schmelze in krystallinischer Form erhalten werden. Sie scheidet sich auch beim Ansäuern einer alkalischen Lösung in Flocken ab, die nach dem Trocknen bei etwa 50—60° schmelzen. Zur Reinigung wird das Hochvakuumdestillat einigemal (mindestens 5 mal) aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach schließlich ein in kurzen Prismen krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten wird, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr ändert. Diese Säure ist in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Aus Hart- und Weichmanilakopal sowie aus Kaurikopal wird bei dieser Behandlung eine genau gleichschmelzende Säure erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 17—20 Proc. der angewandten Agathen-disäure.

a. *Aus Hartmanilakopal. Präparat vom Schmelzp. 141—142°.*

$[\alpha]_D = +55{,}3°$ (in 6,35-proc. alkohol. Lösung).

5,001, 4,999 mg Subst.: 14,450, 14,425 mg CO_2, 4,68, 4,72 mg H_2O.

$C_{19}H_{30}O_2$	Ber. C 78,56	H 10,42
$C_{19}H_{28}O_2$	„ „ 79,11	„ 9,79
	Gef. „ 78,80, 78,71	„ 10,47, 10,57.

Präparat vom Schmelzp. 146—147°. 4,849 mg Subst.: 13,940 mg CO_2, 4,50 mg H_2O.

Gef. C 78,42 H 10,39

$[\alpha]_D = +59{,}3°$ (in 1,81-proc. alkohol. Lösung).

b. *Aus Weichmanilakopal. Präparat vom Schmelzp. 141—142°.*

0,1049, 0,1029 g Subst.: 0,3024, 0,2974 g CO_2, 0,0974, 0.0959 g H_2O.

Gef. C 78,63, 78,84 H 10,40, 10,43

$[\alpha]_D = +55{,}6°$ (in 2,01-proc. alkohol. Lösung), bei einem Präparat vom Schmelzp. 146—147°.

c. *Aus Kaurikopal. Präparat vom Schmelzp. 141—142°.*

$[\alpha]_D = +51{,}3°$ (in 3,4-proc. alkohol. Lösung).

0,1076, 0,1134, 0,1292 g Subst.: 0,3106, 0,3278, 0,3736 g CO_2, 0,0983, 0,1051, 0,1190 g H_2O.

Gef. C 78,70, 78,83, 78,84 H 10,22, 10,37, 10,27.

$[\alpha]_D = +52{,}2°$ (in 3,22-proc. alkohol. Lösung), bestimmt bei einem Präparat vom Schmelzp. 146—147°.

Digitized by Google

Methylester der Nor-agathensäure.

1. Hergestellt aus dem ganzen sauren Destillat der Agathen-disäure (aus Weichmanilakopal).

10 g der gesamten sauren Zersetzungsprodukte der Agathen-disäure, die durch Trennen des ursprünglichen Destillats in saure und neutrale Bestandteile sowie nochmalige Destillation der ersteren gereinigt waren, und die wie schon oben angegeben wurde nach dem Umfällen aus alkalischer Lösung bei etwa 50—60° schmelzen, wurden durch 15-stünd. Kochen des Silbersalzes in ätherischer Lösung mit Methyljodid verestert, wobei man 8,4 neutralen Anteils erhielt. Beim Destillieren siedet die Hauptmenge davon, neben einem geringen Vor- und Nachlauf, bei 147 bis 152° (0,3 mm) als farbloses, dickflüssiges Öl, das folgende Daten aufweist: $d_4^{19} = 1{,}006$, $n_D^{19} = 1{,}5076$. Bei nochmaligem Destillieren wurde eine noch engere Fraktion aufgefangen (Siedep. 150—151°, 0,3 mm), die folgende Daten und Analysenwerte gibt.

$d_4^{19} = 1{,}007$ $n_D^{19} = 1{,}5076$ M_D Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$ $\overline{=}_2$ = 88,68, Gef. 89,43,
„ „ $C_{20}H_{32}O_2$ $\overline{=}_2$ = 90,88, „ 90,03.

Die erstere Formel, die ein $EM_D = + 0{,}75$ zur Folge haben würde, ist allerdings auf Grund der Analyse ausgeschlossen. Es folgt also für den rohen, d. h. aus einem Gemisch Isomerer bestehenden Nor-agathensäure-methylester ein $EM_D = - 0{,}85$.

0,1340, 0,1847 g Subst.: 0,3874, 0,5343 g CO_2, 0,1278, 0,1748 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2$	Ber. C 79,47	H 9,98
$C_{20}H_{32}O_2$	„ „ 78,86	„ 10,61
	Gef. „ 78,84, 78,89	„ 10,68, 10,59.

2. Hergestellt aus reiner Nor-agathensäure vom Schmelzpunkt 146—147° (aus Hartmanilakopal).

Der in der oben beschriebenen Weise gewonnene Methylester der reinen Säure siedet als farbloses dickflüssiges Öl bei 151—152° (0,6 mm).

$[\alpha]_D = + 57{,}02°$ (in 4,5-proz. alkohol. Lösung).

0,1472, 0,0901, 0,0772 g Subst.: 0,4265, 0,2610, 0,2235 g CO_2, 0,1398, 0,0854, 0,0737 g H_2O.

Ber. siehe oben.
Gef. C 79,02, 79,00, 78,96, H 10,63, 10,60, 10,69.

Digitized by Google

$d_4^{23} = 1{,}002$ $n_D^{23} = 1{,}5087$ M_D Gef. für $C_{20}H_{30}O_2 = 90{,}02$,
„ „ $C_{20}H_{32}O_2 = 90{,}63$.

Dieselbe Substanz gab nach nochmaliger Destillation:

$d_4^{23} = 1{,}001$ $n_D^{23} = 1{,}5083$ M_D Gef. für $C_{20}H_{30}O_2 = 90{,}05$,
„ „ $C_{20}H_{32}O_2 = 90{,}65$.

Das gleiche Destillat gab bei Benützung der Eykmanschen Apparate:

$d_4^{33} = 0{,}9941$ $n_D^{33} = 1{,}5031$ M_D Gef. für $C_{20}H_{30}O_2 = 89{,}89$,
„ „ $C_{20}H_{32}O_2 = 90{,}48$.

M_D Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$ $\overline{|}_2 = 88{,}69$, für $C_{20}H_{32}O_2$ $\overline{|}_2 = 90{,}88$.

Beim reinen Ester sinkt also EM_D für die Formeln $C_{20}H_{32}O_2$ auf $-0{,}25$ bis $-0{,}4$. Für die so gut wie ausgeschlossene Formel $C_{20}H_{30}O_2$ würde dagegen ein EM_D von etwa $+1{,}25$ folgen.

Über die Tetrahydro-nor-agathensäure.

(Ausgehend vom Hartmanilakopal).

Bei der Hydrierung von 11 g reiner Nor-agathensäure in Essigesterlösung in Gegenwart von 0,2 g Platinoxydkatalysator nach Adams wird bei Zimmertemperatur in etwa 25 Minuten die für 2 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Zusatz von neuem Katalysator, Aktivieren desselben durch Schütteln mit Luft, sowie Erwärmen des Hydrierungsgemisches auf etwa 60° erlaubte keine weitere Aufnahme von Wasserstoff. Das Hydrierungsprodukt wird von Tetranitromethan nicht mehr gelb gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Essigester oder Methylalkohol wird ein in gut ausgebildeten breiten Tafeln krystallisierendes Präparat vom konstant bleibenden Schmelzp. 133° erhalten.

$[\alpha]_D = +50{,}3°$ (in 2,2-proc. alkohol. Lösung).

4,822, 4,897 mg Subst.: 13,635, 13,860 mg CO_2, 5,07, 5,15 mg H_2O.

$C_{19}H_{34}O_2$	Ber.	C 77.48	H 11,65
$C_{19}H_{32}O_2$	„	„ 78,00	„ 11,05
	Gef.	„ 77,14, 77,21	„ 11,76, 11,76.

Es liegt hier also die Tetrahydrosäure $C_{19}H_{34}O_2$ vor.

Methylester. Derselbe wurde in der üblichen Weise über das Silbersalz hergestellt (vgl. darüber oben bei der Herstellung des Agathen-disäuredimethylesters). Der in fast

Digitized by Google

85-proc. Ausbeute erhaltene Ester siedet als farbloses, dickflüssiges Öl sehr scharf bei 141—142° (0,3 mm). Bei mehrstündigem Stehen erstarrt das Destillat vollständig und schmilzt dann bei 44—46°. Von diesem Produkt wurde in unterkühltem Zustand die Mol.-Refraktion bestimmt.

$d_4^{16} = 0{,}9811$ $n_D^{16} = 1{,}4892$ M_D Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$ 89,61 Gef. 90,12,
„ „ $C_{20}H_{36}O_2$ 91,81 „ 90,72.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man breite, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 52—53°. Von diesem Präparat wurde wieder die Mol. Refraktion bestimmt unter Benützung der Eykmanschen Apparate.

$d_4^{12} = 0{,}9411$ $n_D^{12} = 1{,}4693$ M_D Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$ 89,61 Gef. 90,69,
„ „ $C_{20}H_{36}O_2$ 91,81 „ 91,31.

Für die letztere Formel ergibt sich also $EM_D = -0{,}5$, während die erstere Formel, die so gut wie ausgeschlossen ist und hier nur zur besseren Stütze der Formel der Agathen-disäure selbst (wo die Unterschiede zwischen den in Betracht zu ziehenden Formeln nicht so groß sind als hier) diskutiert wird, ein EM_D von etwa $+1$ zur Folge hätte.

$[\alpha]_D = 53{,}7°$ (in 5,55-proc. alkohol. Lösung).

4,807, 4,907 mg Subst.: 13,720, 14,020 mg CO_2, 4,93, 5,09 mg H_2O.

$C_{20}H_{36}O_2$	Ber.	C 77,84	H 11,77
$C_{20}H_{34}O_2$	„	„ 78,36	„ 11,20
	Gef.	„ 77,85, 77,91	„ 11,48 11,61.

(Geschlossen am 28. März 1929.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 6. März 1929.)

Über ein neues Strychnus-Alkaloid. I;

von *Heinrich Wieland* und *Gerhard Oertel.*

Während in den meisten Alkaloide bildenden Pflanzen eine größere Anzahl chemisch verwandter Basen nebeneinander vorkommt, beschränkt sich unsere Kenntnis von den Alkaloiden der Strychnusarten (Str. nux vomica und Str. Ignatii) auf die zwei bereits von Pelletier und Caventou 1818 und 1819 isolierten Vertreter Strychnin und Brucin. Man findet zwar in der späteren Literatur einige Angaben von basischen Begleitern, die jedoch mangelhaft charakterisiert und so gut wie gar nicht untersucht sind.

So wird von Boorsma ohne nähere Charakterisierung ein Nebenalkaloid „Strychnicin" angeführt[1]) und H. G. Schäfer[2]) hat ein angeblich neues Alkaloid aus Brechnüssen beschrieben, das er als „Struxin" bezeichnet. Es soll die Zusammensetzung $C_{21}H_{30}O_4N_2$ haben und bei etwa 250° unter Zersetzung schmelzen. Schäfer hat diese Base aus Ignatiusbohnen von Cochinchina erhalten, die durch ungeeignete Aufbewahrung Zersetzung erlitten hatten. Sie soll neutrale und saure Salze bilden und wird von ihrem Entdecker als ein bakterielles Umwandlungsprodukt von Strychnin oder Brucin angesehen.

Dr. E. Gmelin hat nun in dem Strychninbetrieb der Chemischen Fabrik C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim aus den anfallenden Restlaugen ein schön krystallisiertes einheitliches Alkaloid isolieren können, das nach unserer Kenntnis in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Wir verdanken seinem Entgegenkommen die Möglichkeit, diese Substanz näher zu untersuchen, von der wir um so

[1]) Mededeel. s'lands plantent. Buitenzorg 52, 11 (1902).

[2]) Pharm. Jl. 1915, 94, 241; J. Am. Pharm. Ass. 1914(i), 677.

Digitized by Google

lieber Gebrauch gemacht haben, als man hoffen durfte, aus ihrer Bearbeitung einen Einblick in die Konstitution der trotz der wichtigen Arbeiten von Tafel und der neueren von Leuchs sowie von Perkin und Robinson noch wenig erschlossenen Hauptalkaloide Strychnin und Brucin zu gewinnen. Dieses Ziel liegt, der Schwierigkeit der Aufgabe gemäß, noch in weiter Ferne. Immerhin wollen wir die bisher erhaltenen Ergebnisse schon jetzt mitteilen, da unsere gemeinsame Arbeit nicht weiter fortgesetzt werden kann.

Die Eigenschaften des neuen Alkaloids schließen seine Identität mit den in der kurzen Übersicht genannten Nebenbasen aus, es sei denn, daß es sich beim sog. Strychnicin und beim Struxin um nicht reine Stoffe handelt. Wir nehmen daher in der Nomenklatur von der Bezugnahme auf jene Basen Abstand und bezeichnen das neue Alkaloid als *Vomicin*. Zahlreiche Analysen der sorgfältig gereinigten Substanz haben für Vomicin die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_4$ sicher gemacht. Die Base selbst hätte allenfalls auch die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_4$, die der des Brucins gleich ist, haben können; jedoch hat die Untersuchung und Analyse der Derivate diese Formel so gut wie ausgeschlossen. Vom Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ unterscheidet sich Vomicin um die Bestandteile CH_2O_2.

Gleich dem Strychnin ist das neue Alkaloid eine ziemlich schwache Base. Sie ist einsäurig und die wäßrigen Lösungen der Salze reagieren sauer. Die Löslichkeit der freien Base, die bei 182° unter Zersetzung schmilzt, ist etwas größer als die des Strychnins, namentlich in Aceton.

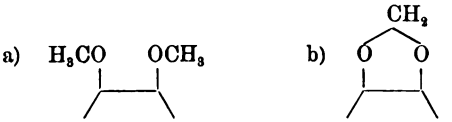
Die Leichtigkeit, mit der ein Atom Wasserstoff durch *Brom* ersetzt werden kann, macht das Vorhandensein eines aromatischen Ringes sehr wahrscheinlich. Nicht nur hierin äußert sich die Analogie zu den beiden alten Alkaloiden, sondern auch in der Bindung des einen Stickstoffatoms, das einer *Lactam*gruppe angehört. Denn die in Alkalien unlösliche Base wird durch längeres Kochen mit wäßriger, rascher mit alkoholischer Lauge aufgespalten zu einer *Carbonsäure*, der *Vomicinsäure*, $C_{22}H_{26}N_2O_5$, die in der Kälte beständige Salze mit Mineralsäuren bildet, in der Hitze

Digitized by Google

jedoch wieder zur Ausgangsbase lactamisiert wird. Ebenso verhalten sich Strychnin und Brucin. Aber es besteht doch ein wichtiger Unterschied im Verhalten der offenen Säuren. Vomicinsäure läßt sich nur erhalten, wenn ihre alkalische Lösung vor Luftzutritt geschützt wird, denn diese Lösung ist außerordentlich autoxydabel und färbt sich an der Luft sofort intensiv grün. Auch wird die saure Lösung der Säure schon durch gelinde Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure, Eisen-(III)-chlorid, Hydroperoxyd, natürlich auch durch Chromsäure, augenblicklich intensiv violettrot gefärbt. Wir werden auf diese sehr bemerkenswerte Reaktion noch zurückkommen.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt Vomicin sehr leicht 2 Atome Wasserstoff auf, durch die eine im Molekül vorhandene Doppelbindung (analog wie bei Strychnin und Brucin) abgesättigt wird. Auch von dieser Dihydroverbindung leitet sich eine durch alkalische Aufspaltung gewinnbare Carbonsäure ab, die sich gegen Sauerstoff und Oxydationsmittel wie Vomicinsäure selbst verhält.

Im Vomicin befindet sich keine Methoxylgruppe, auch N-Methyl ist nach Herzig nicht nachweisbar. Man hatte anfangs daran gedacht, daß im Vomicin der dem Brucin (a) entsprechende aromatische Methylenäther (b) vorliege.



Indessen ließ sich auch nach der neueren Methode von Späth [1]) zur Erkenung der Dioxy-methylen-Gruppe dafür kein Beweis erbringen.

Die Funktion der 3 noch nicht erschlossenen O-Atome ist eine andere. Da sich Vomicin in ein leicht wieder zu spaltendes Benzoylderivat überführen läßt, ist in ihm wohl eine tertiäre alkoholische OH-Gruppe anzunehmen. Allerdings hat sich durch die Zerewitinoffsche Methode die Gegenwart von aktivem Wasserstoff nicht nachweisen lassen.

Mit der Annahme einer, wohl tertiären, OH-Gruppe

[1]) B. 60, 1882 (1927).

Digitized by Google

deckt sich die Beobachtung, daß beim Kochen der Base in Jodwasserstoff und Eisessig das um ein O-Atom ärmere *Desoxy-vomicin* entsteht.

Hydriert man Desoxy-vomicin auf katalytischem Wege weiter, so wird nicht nur die in ihm noch vorhandene Doppelbindung abgesättigt, sondern unter Verbrauch von mehr als 6H und unter Verlust eines weiteren Sauerstoffatoms wird eine Base $C_{22}H_{28}N_2O_2$ gebildet.

In ähnlicher Weise hat Tafel das Strychnin zu dem sogenannten Desoxy-strychnin reduziert:

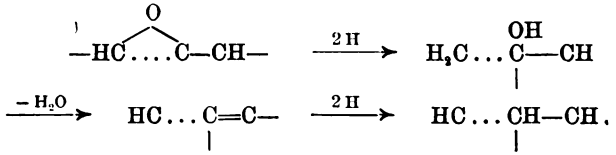
$$C_{21}H_{22}N_2O_2 \xrightarrow{6H} C_{21}H_{26}N_2O + H_2O,$$

Desoxy-vomicin: $C_{22}H_{24}N_2O_3 \xrightarrow{6H} C_{22}H_{28}N_2O_2 + H_2O.$

Die Base $C_{22}H_{28}N_2O_2$ läßt sich durch energische Behandlung mit Alkalien zu einer Iminocarbonsäure aufspalten, die leicht wieder den Lactamring zurückbildet. Dadurch wird die oben diskutierte Formel mit einer Methylenäther-Gruppe ausgeschlossen.

Eine zweite bei der Hydrierung von Desoxy-vomicin gewonnene Base $C_{22}H_{30}N_2O_2$ verhält sich der um 2H ärmeren sehr ähnlich.

Da Vomicin ebensowenig wie Strychnin eine Carbonylgruppe enthält — gegen Ketonreagenzien verhält sich die Base vollkommen indifferent —, wird man bei dem geschilderten Vorgang an die Aufhebung eines cyclischen Athersystems von vorläufig unbekannter Spannweite der O-Brücke zu denken haben:



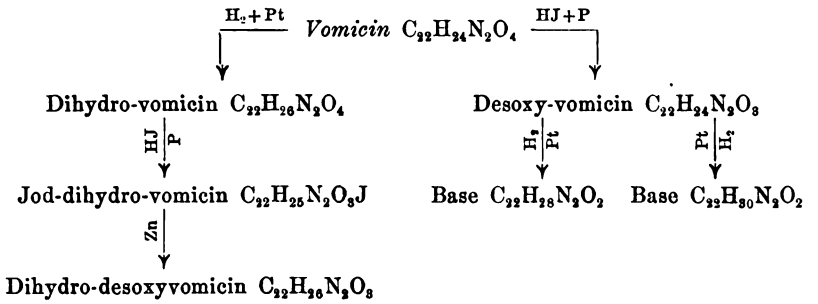
Fawcett, Perkin und Robinson[1]) kamen neuerdings zu dem Schluß, daß im Strychnin eine derartige Ätherbindung vorhanden sei, und wenn dies zutrifft, so würde Vomicin die beiden O-Atome des Strychnins in gleicher Bindungsart — das eine in der Lactamgruppe, das andere als Ätherbrücke — wie dieses enthalten.

[1]) Chem. Soc. 1928, 3062.

Digitized by Google

Unterwirft man Dihydro-vomicin der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so findet lediglich Ersatz von OH durch Jod statt, womit ein weiterer Anhaltspunkt für die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe im Vomicin gegeben ist. Mit Zinkstaub und Eisessig kann das Jod durch Wasserstoff ersetzt werden, aber der Versuch, das so gewonnene *Dihydro-desoxyvomicin* $C_{22}H_{26}N_2O_3$ katalytisch weiter zu hydrieren zu der oben erwähnten Base $C_{22}H_{30}N_2O_2$ war erfolglos; es ließ sich auf keine Weise eine Wasserstoffaufnahme erreichen. Die Reihenfolge, in der das Hydrierungsmittel eingesetzt wird, ist also von ausschlaggebender Bedeutung, ein Hinweis darauf, daß vielleicht in einer Phase der Reaktion eine Umlagerung erfolgt. Da die Basen $C_{22}H_{28}N_2O_2$ und $C_{22}H_{30}N_2O_2$ sich ebenso leicht bromieren lassen, wie Vomicin selbst, enthalten sie jedenfalls noch den aromatischen Ring, der allen Strychnus-Alkaloiden eigen ist.

Die Ergebnisse der Hydrierung prägen sich in nachstehendem Schema aus:

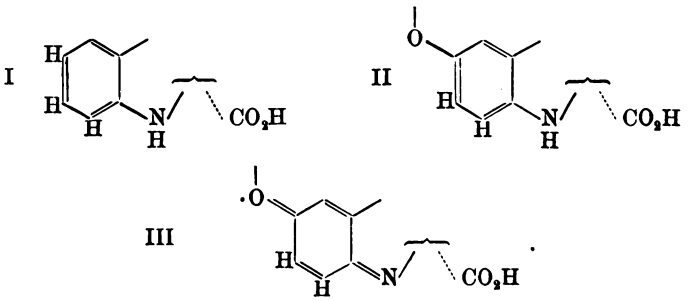


Wenn von den 40-Atomen im Vomicin das eine an der Lactamgruppe steht, ein zweites als OH-Gruppe und das dritte in Ätherbindung wahrscheinlich gemacht sind, so kann der aromatische Ring höchstens *ein* Sauerstoffatom enthalten. Daß der vierte Sauerstoff an diesem Teil des Moleküls seinen Platz hat, ist wahrscheinlich, aber keineswegs sicher. Eine Andeutung dafür kann man in dem Umstand finden, daß Vomicin ebenso wie Brucin durch Chromsäure verhältnismäßig leicht oxydiert werden kann,

Digitized by Google

während Strychnin mit seinem O-freien aromatischen Ring bedeutend widerstandsfähiger ist. Aber wichtiger sind die Folgerungen, die sich aus dem Auftreten der bereits oben erwähnten Farbreaktionen ableiten lassen, die alle offenen Säuren, außer den bromierten, zeigen. Während so Vomicin selbst zu solchen keinen Anlaß gibt, wird die durch Öffnung des Lactamrings entstehende Säure in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff, in saurer Lösung durch Oxydationsmittel in ein intensiv farbiges Produkt verwandelt, dessen Natur noch nicht erschlossen ist. Die den 3 bekannten Strychnus-Alkaloiden gemeinsame Reaktion der Aufspaltung durch Alkalien, bei der zweifellos ein Lactamring hydrolytisch aufgesprengt wird, und die wohl ebenfalls feststehende Tatsache, daß der der Lactamgruppe angehörende, nicht basische Stickstoff an dem aromatischen Kern des Gesamtmoleküls haftet, erlauben, diesen eng umgrenzten Bezirk in den drei Alkaloiden einem Vergleich zu unterziehen.

Die offene Säure des Strychnins, die Strychninsäure, läßt bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln keinerlei farbige Produkte auftreten. Ebenso sollte sich Vomicinsäure verhalten, wenn ihr aromatischer Kern dem der Strychninsäure gleich wäre, gemäß Schema I



Daraus, daß in der ganzen Reihe des Vomicins und der untersuchten Abkömmlinge sich die Fähigkeit zur Bildung von Farbstoffen einstellt, sobald der Lactam-Stickstoff sekundär und basisch geworden ist, ziehen wir den Schluß, daß ein geeigneter Substituent in der p-Stellung zu NH am Benzolkern die Entstehung chinoider Dehydrierungs-

Digitized by Google

produkte möglich macht. Es ist nicht wahrscheinlich, daß der zweite Stickstoff an jener Stelle haftet, weshalb wir vorläufig, unter allem Vorbehalt, das vierte O-Atom in den aromatischen Kern setzen. Seine Bindung muß ätherartig sein, vielleicht gehört es einem Ringsystem an (II). Wir könnten uns denken, daß die tief gefärbten Oxydationsprodukte gemäß III chinoide Oxoniumsalze sind. Ähnliche Verbindungen sind bekannt.[1]) Es paßt gut in diese Vorstellung, daß die Einführung von Brom in den Benzolkern, wohl wegen der herabgesetzten Basizität des Moleküls, das Auftreten eines farbigen Oxydationsproduktes verhindert. Es wird von Interesse sein zu sehen, ob sich durch Isolierung und Aufklärung der Farbstoffe unsere Arbeitshypothese wird beweisen lassen.

Schließlich wurden noch Versuche in Angriff genommen, das neue Alkaloid durch energische Oxydation abzubauen. Wir haben mit einer reichlichen Menge Chromsäure in schwefelsaurer Lösung gearbeitet, unter Bedingungen, wie sie für die Oxydation von Brucin näher angegeben sind.[2]) Es ließen sich, abhängig von der Menge der angewandten Chromsäure, 3 gut krystallisierte Säuren, $C_{16}H_{20}N_2O_3$, $C_{17}H_{22}N_2O_5$ und $C_{18}H_{24}N_2O_7$ (oder $C_{17}H_{22}N_2O_7$) isolieren, von denen aus sich die Aufgabe der Konstitutionsermittlung weiter verfolgen lassen wird. Da wir bestrebt sind, das Vomicin irgendwie mit dem Strychnin in strukturelle Verbindung zu bringen, die möglicherweise in einem Produkt dieses oxydativen Abbaues erreicht war, hat sich Herr Münster um die verschollene Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ bemüht, die Hanssen[3]) als Produkt der Oxydation von Brucin und Strychnin vor 45 Jahren beschrieben hat. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung berichtet die folgende Abhandlung.

Mit Rücksicht auf die dort gebrachten kurzen theoretischen Erwägungen verzichten wir hier auf die Diskussion eines Zusammenhangs zwischen der Zusammensetzung unserer neuen Säuren und der Konstitution des Vomicins und bringen alle näheren Angaben im Versuchsteil.

[1]) Wieland und Wecker, B. **43**, 712 (1910).

[2]) Siehe die folgende Mitteilung. [3]) B. **18**, 1917 (1885).

Digitized by Google

Versuche.

Beschreibung des Vomicins.

Das neue Alkaloid wurde uns von der Chemischen Fabrik C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim als Chlorhydrat in gut krystallisiertem, nahezu reinem Zustand zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken. Die Base krystallisiert aus 80-proc. Alkohol in farblosen Nadeln, aus Aceton in sechsseitigen Prismen. 1 g löst sich bei Siedetemperatur in etwa 70 ccm 80-proc. Alkohol, in etwa 55 ccm Aceton. Zur Analyse wurden Präparate verwendet, wovon das eine viermal aus 96-proc. Alkohol (A), das andere (B) viermal aus Aceton und dann noch zweimal aus Weingeist umkrystallisiert war.

Beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 trat kein Gewichtsverlust ein. Der Schmelzpunkt, der schon nach der ersten Krystallisation bei 282° lag, erhöhte sich nicht.

A. 5,194, 3,878 mg, 0,1421 g Subst.: 13,310, 9,94 mg, 0,3636 g CO_2 u. 3,00, 2,21 mg, 0,0823 g H_2O. — B. 4,971, 4,864, 5,150 mg, 0,1491, 0,1721 g Subst.: 12,580, 12,380, 13,135 mg, 0,3805, 0,4384 g CO_2 u. 2,84, 2,79, 2,97 mg, 0,0859, 0,0983 g H_2O.

0,1729 g, 3,027 mg Subst.: 12,10 (20°, 708 mm), 0,206 (24° 752 mm) ccm N_2.

0,0118 g in 0,101 g Campher: $\Delta = 10{,}5°$.
0,0101 g in 0,1076 g „ $\Delta = 9{,}5°$.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$ (380)	Ber.	C 69,48	H 6,38	N 7,37
$C_{23}H_{26}N_2O_4$ (394)	„	„ 70,05	„ 6,65	„ 7,11
Gef.	C A 69,89, 69,91, 69,79		H 6,46, 6,38, 6,48	N 7,61, 7,74
	B 69,04, 69,42, 69,56		6,39, 6,42, 6,45	
	69,59, 69,47		6,45, 6,39	

Mol-Gew. Gef. 445, 395.

Während die ersten Analysen (A) für die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_4$ aus uns unbekannten Gründen etwas zu hohe Werte für C ergaben, stimmen die von B mit einem Mittel von 69,41 für C sehr gut mit ihr überein.

Spezif. Drehung. Eine 0,398-proc. alkohol. Lösung drehte im 2 dm-Rohr = +0,64°. $[\alpha]_D^{22} = +80{,}4°$.

Die Base ist schwer löslich in Essigester, sehr wenig in Äther, leicht in Chloroform.

Von Salzen haben wir nur das *Chlorhydrat* analysiert,

Digitized by Google

das sich aus heißem Wasser in farblosen Stäbchen sehr schön umkrystallisieren läßt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Bei 210—215° bräunt sich das Salz unter Sintern und schmilzt bei etwa 245° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde zweimal aus 80-proc. Alkohol und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockene Salz verlor im Vakuum über P_2O_5 bei 130° so viel an Gewicht, als 3 Mol. H_2O entspricht: 0,6520 g : 0,0744 g. Ber. 11,49. Gef. 11,37.

0,1801 g der getrockneten Subst.: 0,0630 g AgCl.

$C_{22}H_{24}N_2O_4 . HCl$ Ber. Cl 8,52 Gef. Cl 8,65.

Titration gegen Phenolphtalein (Dr. E. Gmelin).

1,4717, 1,5808 g: 33,9, 36,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH = 8,41 u. 8,45 Proc. HCl. Ber. 8,76.

Die andern Salze, wie Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat sind ebenfalls durch geringe Löslichkeit in Wasser und durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Farbreaktionen. Von einer Lösung von *Chromsäure* in *Schwefelsäure* (8 ccm konz. H_2SO_4, 5 ccm H_2O, 0,01 g $K_2Cr_2O_7$) wird *Strychnin* sofort tief blauviolett gefärbt. Die Farbe schlägt bald über Rot in Gelbbraun um. *Brucin* färbt sich gelborange. Mit Vomicin tritt *tiefrote, lange anhaltende* Rotfärbung auf. Mit *Salpetersäure* (1 : 1) gibt Vomicin langsam eine braun- bis orangegelbe Lösung, die an Tiefe und Intensität des Farbtons hinter der bekannten Brucinreaktion weit zurücksteht.

Die charakteristische Farbreaktion des Vomicins besteht darin, daß man die Base durch Kochen mit alkoholischem Kali aufspaltet und die entstandene Vomicinsäure oxydiert.

10 mg Vomicin kocht man mit 1 ccm 10—20-proc. methylalkoholischem Kali bis zur Lösung, etwa 1 Minute lang. Intensive Grünfärbung. Dann säuert man kräftig mit Salzsäure an und fügt zu der Lösung einige Tropfen Eisen-(III)-chlorid. Prachtvolle Rotviolettfärbung vom Ton des Permanganats. Die Reaktion ist ziemlich empfindlich; 1 mg Vomicin in 10 ccm Lösung läßt sich noch gut nachweisen. Versuche, die Probe noch zu verschärfen, sind nicht gemacht worden.

Digitized by Google

Vomicinsäure.

4 g der Base werden in 10 ccm 20-proc. methylalkoholischem Kali unter Stickstoff $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten. Nach Lösung der Substanz dampft man den Alkohol unter Stickstoff im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 15 ccm Wasser auf, filtriert unter Stickstoff und neutralisiert die Lösung mit verdünnter Salzsäure gegen Lackmus. Die anfänglich schwach grüne Lösung schlägt in Hellrosa um, die gebildete Säure scheidet sich krystallin ab. Ausbeute 3,9 g.

Zur Analyse wurde aus 20-proc. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 164° unter H_2O-Verlust sintern und bei 282° (Schmelzp. des Vomicins) schmelzen.

0,1262 g, im Vakuum über P_2O_5 bei 65° zur Konstanz getrocknet, verloren 0,0150 g an Gewicht.

Ber. für $3H_2O$ 11,90. Gef. 11,90.

0,1106 g wasserfreie Subst.: 0,2703 g CO_2, 0,0662 g H_2O.

$C_{22}H_{26}N_2O_5$ (398) Ber. C 66,33 H 6,58
Gef. „ 66,81 „ 6,68.

Das geringe Zuviel an C dürfte von geringfügiger Lactamisierung während des Trocknens herrühren.

Vomicinsäure ist in heißem Wasser leichter löslich als Vomicin und kann aus einer großen Menge unverändert umkrystallisiert werden. Sie bildet mit Säuren Salze, z. B. ein gut krystallisiertes Chlorhydrat. In verdünnten Alkalien ist die Säure leicht löslich und wird durch Einleiten von CO_2 wieder aus dieser Lösung gefällt. Kocht man sie in 1n-Salzsäure 2 Minuten lang, so hat sie sich vollständig in *Vomicin* zurückverwandelt, das auf Zugabe von Laugen ausfällt (Schmelzp. 282°).

Während die alkalischen Lösungen der vomicinsauren Salze sich sehr rasch zu einem grünen Farbstoff aufoxydieren, der beim Ansäuern der Lösungen in Rot umschlägt, ist die Säure in saurer Lösung gegen Luftsauerstoff beständig. Hier bedarf es der Anwendung von Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, HNO_3, Chromsäure, Brom, $KMnO_4$), um den rotvioletten Farbstoff zu erzeugen. Die Isolierung dieses Farbstoffs in reinem Zustand ist noch nicht ge-

Digitized by Google

glückt. Wir können aber mit einiger Sicherheit sagen, daß er durch Reduktion mit schwefliger Säure, die ziemlich leicht erfolgt, nicht wieder zu Vomicinsäure zurückverwandelt wird.

Benzoyl-vomicin.

0,5 g der Base wurden in der eben nötigen Menge siedenden Benzols gelöst, dann fügte man 1 g Benzoylchlorid hinzu und kochte $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Benzol und Äther gewaschen. Aus Alkohol läßt er sich zu farblosen Nadeln umkrystallisieren, die sich bei 173° röten und bei 182° schmelzen.

Es liegt das *Chlorhydrat* der benzoylierten Base vor.

0,1410 g, im Vakuum bei 80° über P_2O_5 getrocknet, verloren 0,0120 g. Für 1 Mol Alkohol ber. 8,80%, gef. 8,51%.

0,1386 der trocknen Subst.: 0,3402 g CO_2 und 0,0707 5 H_2O; 0,1165 g: 0,0309 g AgCl.

$C_{29}H_{28}N_2O_5 \cdot HCl$ (520,5)	Ber.	C 66,78	H 5,60	Cl 6,81
	Gef.	„ 66,95	„ 5,71	„ 6,76.

Versucht man die Benzoylbase aus dem Salz durch Ammoniak oder Bicarbonat in Freiheit zu setzen, so erhält man nur das durch Spaltung entstandene Vomicin.

Brom-vomicin.

2 g Vomicin-chlorhydrat, in 40 ccm Wasser gelöst, werden bei einer Temperatur, die 20° nicht übersteigt, mit gesättigtem Bromwasser, das aus einer Bürette zufließt, bromiert. Es bildet sich zuerst der gelbe Niederschlag eines Perbromids, der zu Anfang rasch, später langsamer, wieder verschwindet. Schließlich bleibt das Bromid der bromierten Base als kaum gefärbter Niederschlag. Nachdem 29,8 ccm Bromwasser zugegeben sind, bleibt Brom im Überschuß. Man fügt einige Tropfen schwefliger Säure zu, saugt ab, fällt aus heißer wäßriger Lösung die Base mit Soda und krystallisiert aus Pyridin-Alkohol um. Schmelzp. bei 306° unter Bräunung.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet. Kein Gewichtsverlust.

Digitized by Google

0,1174, 0,1707 g Subst.: 0,2486, 0,3610 g CO_2 u. 0,0552, 0,0789 g H_2O. — 5,150 mg Subst.: 10,900 mg CO_2, 2,30 mg H_2O. — 0,1256 g Subst.: 0,0509 g AgBr.

$C_{22}H_{23}N_2O_4Br$ (459)

Ber. C 57,52 H 5,06 Br 17,41

$C_{23}H_{25}N_2O_4Br$ (473)

Ber. C 58,35 H 5,33 Br 16,89

Gef. „ 57,75, 57,68, 57,72 „ 5,26, 517, 5,00, „ 17,24.

Durch 1-stündiges Kochen mit 20-proc. methylalkohol. Kalilauge entsteht *Brom-vomicinsäure*, die, aus Pyridin zu farblosen Nadeln umkrystallisiert, wie Brom-vomicin bei 306° schmilzt. Brom-vomicinsäure gibt weder in alkalischer, noch in saurer Lösung die für die bromfreie Säure charakteristischen Farbreaktionen. Auch tritt die Lactamisierung durch Säure erst beim Erhitzen der Substanz auf 250° ein.

Versuche zur Methylierung von Vomicin. Mit *Methyljodid* war die Base in keiner Weise in Reaktion zu bringen. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen von 1 g Base mit 5 ccm CH_3J im Einschlußrohr auf 150° erhielt man sie unverändert zurück. Dagegen reagiert Vomicin mit *Dimethylsulfat* unter Erwärmung. Das Reaktionsgemisch aus 10 g Vomicin und 7 g Dimethylsulfat, das zu einem Brei erstarrt war, wurde mit absolutem Äther vom Überschuß des Methylierungsmittels befreit. Rückstand 13,2 g, wie für das Additionsprodukt $C_{22}H_{24}N_2O_4.(CH_3)_2SO_4$ erwartet. Beim Umkrystallisieren des Salzes aus heißem Wasser wurde — unter Abspaltung von Methylalkohol — *Vomicin-methylsulfat* erhalten. Verliert bei 100° Krystallwasser und schmilzt bei 264° unter Aufschäumen.

1,0 g verbrauchte bei der Titration gegen Phenolphtalein 20,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 19,8 ccm.

Das ausgefallene Vomicin wog nach dem Trocknen 0,769 statt ber. 0,770 g.

Brachte man etwas von dem Salz unter Zugabe von KJ in siedendem Wasser zur Lösung, so krystallisierte nach dem Erkalten das Jodhydrat des Vomicins in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 260° bis 270° (u. Zers.) aus.

Aus der Leichtigkeit, mit der das quartäre Salz das Salz der tertiären Base zurückbildet, erklärt sich wohl

Digitized by Google

auch die Indifferenz des Vomicins gegen Methyljodid, die einen auffälligen Unterschied gegenüber dem Verhalten von Strychnin darstellt.

Methylierung der Vomicinsäure.

In die Iminogruppe der Vomicinsäure läßt sich mit Methyljodid in alkalischer Lösung eine Methylgruppe einführen. Daneben entsteht infolge weitergehender Methylierung auch ein *Betain*. Ob in diesem Falle der von Anfang an basische tertiäre Stickstoff, der im Vomicin mit Methyljodid nicht zur Reaktion zu bringen war, quartär geworden und von der Carboxylgruppe zur Betainbildung herangezogen worden ist, oder ob der Iminostickstoff über die tertiäre Stufe hinaus methyliert wurde, können wir noch nicht sicher sagen (vgl. dazu S. 207).

N-Methyl-vomicinsäure. 6 g Vomicin werden mit 20 ccm 20-proc. methylalkohol. Kalilauge, wie beschrieben, unter Luftausschluß aufgespalten. Nachdem alles gelöst ist, läßt man erkalten und fügt, ohne der Luft Zutritt zu geben, 10 g Methyljodid zu der Lösung. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluß wird der Alkohol unter Stickstoff im Vakuum entfernt, der Rückstand in etwa der gleichen Menge Wasser (20 ccm) aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure bis zur Reaktion auf Congo angesäuert. Die sich abscheidenden Salze (6 g) werden nach kurzer Zeit durch Absaugen von der tiefbraunen Lösung befreit. Nun löst man das Salzgemisch in möglichst wenig heißem Wasser, neutralisiert mit gesättigter Sodalösung bis zur beginnenden Bläuung von Lackmus und erhält nach dem Erkalten der Lösung eine reichliche Krystallisation farbloser Nadeln (4,8 g). Das nicht einheitliche Produkt wurde bei 80° getrocknet und mit der 4-fachen Menge siedenden absoluten Alkohols ausgekocht. Nachdem heiß filtriert war, blieben 4 g Substanz ungelöst, die wiederum mit der 4-fachen Menge Alkohol aufgekocht wurden unter tropfenweisem Zusatz von Wasser bis zur Lösung. Zur Analyse wurde die so gereinigte Methylvomicinsäure nochmals aus 90-proc. Alkohol umkrystallisiert.

Digitized by Google

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 254°. In absolutem Alkohol sehr schwer löslich.

0,3514 g Subst., 1 Tag im Vakuumexsiccator getrocknet, verloren im Vakuum bei 110° 0,0440 g an Gewicht. Das sind 12,5 Proc., während der Verlust von $4\,H_2O$ 14,9 Proc. Abgang verlangen würde.

0,1828 g Subst.: 0,4481 g CO_2, 0,1148 g H_2O; 0,1612 g: 10,3 ccm N_2 (20°, 698 mm). 5,774 mg gaben bei der Methylimidbestimmung 4,21 mg AgJ.

$C_{23}H_{28}N_2O_5$ (412)	Ber.	C 66,98	H 6,84	N 6,79	CH_3 3,63
	Gef.	„ 66,86	„ 7,03	„ 6,84	„ 4,64.

Versucht man die durch Krystallisation aus 90-proc. Alkohol gereinigte Methyl-vomicinsäure aus heißem Wasser umzukrystallisieren, so kommt sie beim Erkalten in einer anderen, anscheinend H_2O-reicheren Modifikation von unscharfem Schmelzpunkt und größerer Löslichkeit in Alkohol heraus. Durch längeres Kochen mit Alkohol wird sie wieder in die beschriebene Form zurückverwandelt.

Chlorhydrat. Die reine Säure wurde in 2n-Salzsäure heiß gelöst. Nach dem Erkalten war das Salz in farblosen verfilzten Nadeln auskrystallisiert. Schmelzp. > 320°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

0,1656 g Subst. verloren im Vakuum bei 120° 0,0118 g H_2O. Ber. für $2\,H_2O$: 7,44, gef. 7,12. 0,1534 g entwässertes Salz: 0,0484 g AgCl.

$C_{23}H_{28}N_2O_5 . HCl$ (448,5) Ber. Cl 7,92 Gef. Cl 7,81.

Auch nach längerem Kochen in 1n-Salzsäure bleibt die Methyl-vomicinsäure unverändert, da sie ja nicht mehr zur Lactambildung befähigt ist. Die tiefviolette Farbreaktion mit Oxydationsmitteln gibt sie aber in gleicher Weise wie die Vomicinsäure. Jedoch besteht ein Unterschied darin, daß in alkalischer Lösung keine Autoxydation und Färbung wie dort eintritt. Dies scheint durch den Iminwasserstoff in der Vomicinsäure verursacht zu sein.

Vomicinsäure-betain. Der absolut alkoholische Auszug, der oben die Methylvomicinsäure ungelöst zurückgelassen hat, wird eingedampft und sein Inhalt (0,6 g) mehrere Male aus wenig Wasser umkrystallisiert. Das Betain hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es schmilzt, schon gegen 175° sinternd, bei etwa 210° und zersetzt sich von 230° an.

0,2219 g, bei 110° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, verloren 0,0361 g H_2O. Für $5\,H_2O$ ber. 17,5, gef. 16,27%.

0,1608 g Subst. (trocken): 0,3970 g CO_2, 0,1029 g H_2O; 6,894 mg: 8,01 mg AgJ (Methylimidbestimmung).

Digitized by Google

$C_{24}H_{30}N_2O_5$ (426)	Ber.	C 67,61	H 7,09	CH_3 7,04
	Gef.	„ 67,33	„ 7,16	„ 7,41.

Das *Chlorhydrat des Betains* ist in Wasser schwer löslich, das freie Betain leichter, auch leichter als die Methylvomicinsäure. Deshalb lassen sich noch geringe Mengen davon durch Eindampfen der Lösung gewinnen, aus der diese Säure durch Neutralisation mit Soda ausgeschieden war.

Der Umstand, daß auch das Betain in saurer Lösung zu einem violetten Farbstoff oxydiert wird, deutet darauf hin, daß sich die zweite Stufe der Methylierung der Vomicinsäure am basischen tertiären Stickstoff vollzogen hat.

Hydrierung des Vomicins.

Dihydro-vomicin.

Man löst 10 g Vomicin in 15 ccm reinem Eisessig, verdünnt mit 130 ccm Wasser und schüttelt die Lösung nach Zugabe von 0,12 g Platinoxyd (nach Adams bereitet) unter Wasserstoff. Nach einer Aufnahme von 620 ccm H_2 (red.) statt für 1 Mol ber. 590 bleibt die Reaktion stehen. Man filtriert vom Platin ab, fällt die Dihydrobase mit Ammoniak und krystallisiert sie aus 80-proc. Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 290° (unter Bräunung).

0,1476 g Subst.: 0,3746 g CO_2, 0,0928 g H_2O; 0,1603 g Subst.: 0,4071 g CO_2, 0,1017 g H_2O.

$C_{32}H_{36}N_2O_4$ (382)	Ber.	C 69,11		H 6,87
	Gef.	„ 69,22, 69,26		„ 7,04, 7,10.

Die hydrierte Base gleicht sehr dem Vomicin. Mit Salpetersäure tritt Orangefärbung auf, mit Bichromat–Schwefelsäure anhaltende Tiefrotfärbung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt Aufspaltung zum stark autoxydablen Salz der Dihydro-vomicinsäure, die in saurer Lösung mit wenig Bichromat auch die violettrote Farbe auftreten läßt. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Lactam zurückgebildet. Bei 100° im Einschlußrohr kam Methyljodid nicht zur Einwirkung.

Dihydro-bromvomicin. Die Hydrierung der Brombase wurde wie oben ausgeführt. Zur Umkrystallisation diente Pyridin-Alkohol 1:1. Die farblose, bromhaltige Substanz

Digitized by Google

schmolz bei 280°. Die Aufspaltung mit alkoholischem Kali vollzieht sich rasch. Die offene Säure zeigt die Farbreaktion der bromfreien Säure nicht, auch wird sie nach 1-stündigem Kochen in 2n-Salzsäure nicht in das Lactam zurückverwandelt, jedoch bei höherer Temperatur, da der Schmelzpunkt mit dem des Dihydro-bromvomicins identisch ist.

0,1672 g Subst.: 0,3518 g CO_2, 0,0829 g H_2O.

$C_{22}H_{25}N_2O_4Br$ (461)	Ber.	C 57,27	H 5,46
	Gef.	„ 57,39	„ 5,55.

Desoxy-vomicin.

2 g Vomicin werden in 12 ccm Eisessig, dem man 4 ccm Jodwasserstoffsäure (D = 1,96) und 1,5 g roten Phosphor zugefügt hat, 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann verdünnt man mit 200 ccm Wasser, kocht zur Klärung mit einigen Schnitzeln Filtrierpapier auf, filtriert heiß und fügt sofort zum Filtrat verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Die nach dem Erkalten ausgefallene Base wird zur Befreiung von Schmieren nochmals in 100 ccm 2n-Salzsäure bei 50° aufgelöst, die Lösung erneut filtriert und wie zuvor mit Lauge gefällt. Die immer noch gelb gefärbte Substanz wird aus 90-proc. Pyridin (Rest H_2O) und zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. An einmal umkrystallisiertem Präparat wurden 1,15 g erhalten.

0,1383 g Subst.: 0,3696 g CO_2, 0,0840 g H_2O; 0,1735 g: 12,10 ccm N_2 (20°, 715 mm).

$C_{22}H_{24}N_2O_3$ (364)	Ber.	C 72,50	H 6,65	N 7,69
	Gef.	„ 72,88	„ 6,80	„ 7,65.

Die Desoxy-Base besitzt einen besonders bittern Geschmack. Die Aufspaltung durch Alkalien verläuft wie beim Vomicin selbst; auch sind die Farbreaktionen der offenen Säure dieselben wie dort.

Katalytische Hydrierung von Desoxy-vomicin.

3,15 g der Desoxy-Base wurden in 25 ccm 20-proc. Essigsäure bei Gegenwart von 0,1 g Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt. H_2-Aufnahme = 745 ccm (red.), was

Digitized by Google

3,8 Mol H_2 entspricht. Nach dem Abfiltrieren vom Platin verdünnte man mit 25 ccm Wasser und fällte die entstandenen Basen mit Alkali. Das getrocknete Rohprodukt wurde in der zur Lösung eben nötigen Menge Methylalkohol gelöst, beim Erkalten krystallisierten 1,25 g der schwer löslichen Base $C_{22}H_{28}N_2O_2$ aus. Durch Einengen der Mutterlauge wurde noch 0,1 g davon gewonnen. Der Rest der Lösung wurde im Vakuum trocken verdampft, ihr Inhalt ließ sich aus Pyridin umkrystallisieren. Ausbeute 1,55. Dies wurde einige Male wiederholt. Farblose Prismen vom Schmelzp. 179°.

0,1576 g Subst.: 0,4320 g CO_2, 0,1232 g H_2O.

$C_{22}H_{30}N_2O_2$ (354)	Ber.	C 74,58	H 8,53
	Gef.	„ 74,76	„ 8,75.

Die schwerer lösliche Base, die mit Hilfe von Methylalkohol von der Begleiterin leicht getrennt werden kann, wurde zur Analyse noch zweimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 213°.

0,1315 g Subst.: 0,3630 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

$C_{22}H_{28}N_2O_2$ (352)	Ber.	C 75,00	H 8,01
	Gef.	„ 75,29	„ 8,20.

Die Salze der Base $C_{22}H_{28}N_2O_2$ sind in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Base in Aceton entfärbt Permanganat nicht. Die Aufspaltung durch Alkali erfolgt wie weiter unten für die Base $C_{22}H_{30}N_2O_2$ beschrieben. Farberscheinungen wie dort.

Jodmethylat von $C_{22}H_{28}N_2O_2$. 1,5 g Base wurden in einem kleinen dickwandigen Rohr mit 1,5 g Methyljodid 4 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus heißem Wasser in fast farblosen Prismen, aus Alkohol in schräg abgeschnittenen Prismen. Schmelzp. 236° (u. Zers.).

Beim Trocknen im Vakuum bei 110° über P_2O_5 verlor das nochmals aus Wasser umkrystallisierte Salz (0,2001 g) die 1 Mol H_2O entsprechende Menge (0,007 g).

4,141 mg Subst.: 8,44 mg CO_2, 2,35 mg H_2O; 0,1885 g : 0,0886 g AgJ.

$C_{22}H_{28}N_2O_2.CH_3J$ (494)	Ber.	C 55,86	H 6,32	J 25,71
	Gef.	„ 55,58	„ 6,35	„ 25,41.

Digitized by Google

Der Abbau dieses Jodmethylates ist noch nicht durchgeführt.

Aufspaltung der Base $C_{22}H_{30}N_2O_2$. Die bisher angewandte Methode genügt zur Aufsprengung des Lactamringes nicht. Man muß die alkalische Lösung einengen und schließlich im Ölbad bis auf 160° erhitzen. Jetzt läßt sich die Schmelze klar mit Wasser verdünnen. Beim Neutralisieren der Säure kommt es nicht zum Ausfallen der offenen Säure, die ziemlich leicht löslich zu sein scheint. Daß sie vorhanden ist, beweist die durch Oxydationsmittel hervorgerufene Violettfärbung. Nachdem man einen Teil der Lösung mit einem Überschuß von Salzsäure kurz gekocht hatte, ließ sich nach dem Neutralisieren eine Base ausfällen, die nach dem Umkrystallisieren aus 80-proc. Alkohol bei 179° schmolz und mit der Ausgangsbase identisch war.

Bromierung der Base $C_{22}H_{30}N_2O_2$.

2 g der Base wurden in 50 ccm n-Salzsäure gelöst und bei 20° mit Bromwasser umgesetzt, so wie dies für die Bromierung von Vomicin vorgeschrieben ist. Verbrauch 30,6 ccm gesättigtes Bromwasser. Das schwer lösliche Bromhydrat der bromierten Base wurde abgesaugt und unter Zugabe von 1 g KBr aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Reinigung wurde noch zweimal aus Alkohol wiederholt. Schräg abgeschnittene Prismen.

Zur Isolierung der Base wurde die heiß gesättigte Lösung des reinen Bromhydrats rasch unterkühlt und bei etwa 40° — noch klar — mit Natronlauge ausgefällt. Aus 80-proc. Alkohol kommt die bromierte Base in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 159°. Durch Wiederholung der Operation wurde dieser Schmelzpunkt nicht erhöht.

0,1620 g Subst.: 0,3627 g CO_2, 0,0980 g H_2O; 0,1497 g: 0,0641 g AgBr.

$C_{22}H_{29}N_2O_2Br$ (433)	Ber.	C 60,97	H 6,74	Br 18,48
	Gef.	„ 61,06	„ 6,77	„ 18,21.

Die Aufspaltung gelang durch $^1/_2$-stündiges Kochen der Base mit 20-proc. methylalkoholischem Kali. Die offene Säure gab ebenso wie Brom-vomicinsäure keine Farbreaktion und verwandelte sich durch Kochen mit n-Salzsäure wieder in

Digitized by Google

die Ausgangsbase zurück (Schmelzp. 159°, Mischschmelzpunkt.)

Jod-dihydro-desoxy-vomicin.

Die Lösung von 6 g Dihydro-vomicin wurde in einer Mischung von 36 ccm Eisessig und 12 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1,96) bei Gegenwart von 4 g rotem Phosphor 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann verdünnte man mit $^1/_2$ Liter siedendem Wasser, filtrierte heiß, kocht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser aus und ließ aus der erkaltenden Lösung das sehr schwer lösliche Jodhydrat der jodhaltigen Base auskrystallisieren. Ausbeute 6 g.

Zur Überführung in die Base wurden 3 g Jodhydrat in 900 ccm siedenden Wassers gelöst, die Lösung kühlte man auf etwa 40° ab, setzte einen kleinen Überschuß von Natronlauge zu und kühlte sofort auf 0°. Durch weitere Zugabe von 50 ccm 4n-NaOH wurde die Ausscheidung der Base vollständig. Man saugte ab, trocknete und krystallisierte aus absolutem Alkohol um. Für das Analysenpräparat wurde diese Operation wiederholt.

Lange farblose Nadeln. Bei 242° bläht sich die Substanz unter Rotfärbung auf.

0,1528 g Subst.: 0,3031 g CO_2 und 0,0730 g H_2O. — 0,1850 g Subst. (Carius): 0,0873 g AgJ.

$C_{22}H_{25}N_2O_3J$ (492)	Ber.	C 53,86	H 5,12	J 25,79
	Gef.	„ 54,10	„ 5,36	„ 25,51.

Als man 0,1 g der jodhaltigen Base mit alkoholischem Kali 5 Minuten lang aufkochte, war das Jod herausgespalten. Die offene Säure gab die Farbreaktion mit Oxydationsmitteln *nicht.*

Dihydro-desoxy-vomicin.

Diese Bezeichnung geben wir der Base, die aus der jodhaltigen Base durch Ersatz von J durch H erhalten wird. Da Desoxy-vomicin nicht zur Dihydro-Base hydriert werden konnte, besteht keine Sicherheit, daß die genetischen Beziehungen so ihren exakten Ausdruck erhalten haben.

1,5 g der Base $C_{22}H_{25}N_2O_3J$ löste man in 300 ccm Alkohol, fügte 1 ccm Eisessig und 2,5 g Zinkstaub hinzu und erhitzte 1 Stunde lang zu gelindem Sieden. Das Filtrat

Digitized by Google

vom ungelösten Zinkstaub wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, mit 200 ccm Wasser verdünnt und durch Einleiten von H_2S vom Zink befreit. Hierauf wurde bis zur sauren Reaktion auf Congo mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf etwa 50 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten führte man das Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 und festem Ätzkali weiter. Dabei schied sich das Chlorhydrat der jodfreien Base in reichlicher Menge krystallin ab.

Die freie Base selbst hat die merkwürdige Eigenschaft, in der mit NaOH alkalisch gemachten Lösung des Chlorhydrats in der Kälte gelöst zu bleiben, sich aber beim Erwärmen der Lösung auf 40—50° in gallertartigen Flocken abzuscheiden, die in der Kälte wieder in Lösung gehen. Dieser merkwürdige Zustand wird aufgehoben dadurch, daß man die Suspension etwa 1 Stunde lang bei 40—50° hält, wodurch die Base krystallin wird und die Fähigkeit, in kaltem Wasser wieder in Lösung zu gehen, verliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sternförmig angeordnete farblose Nadeln vom Schmelzp. 210°. Ausbeute 1 g.

0,1704 g Subst.: 0,4519 g CO_2 u. 0,1112 g H_2O.

$C_{22}H_{26}N_2O_3$ (356) Ber. C 72,12 H 7,16
Gef. „ 72,33 „ 7,30.

Die Aufspaltung mit Alkali erfolgt in der üblichen Weise. Die Farbreaktion mit $FeCl_3$ trat in der sauren Lösung nach 10 Sekunden ein, erst rosa, dann kirschrot.

Nach dem Aufkochen mit Salzsäure wird aus der alkalisch gemachten Lösung bei 45° eine Base ausgefällt, die durch den Schmelzp. (210°) mit der Ausgangsbase identifiziert werden konnte.

Die Oxydation des Vomicins mit Chromsäure.

A. *Die Säure* $C_{16}H_{20}N_2O_3$. Man erhält die weiter abgebaute Säure, wenn man zur Oxydation eine geringere Menge Chromtrioxyd, aber bei höherer Temperatur anwendet, als sie für die Säuren C_{17} benutzt wurde.

10 g Vomicin werden in 240 ccm 4 n-Schwefelsäure gelöst. Dazu läßt man bei konstant gehaltener Temperatur

Digitized by Google

von 70° im Verlauf von 2 Stunden die Hauptmenge einer Lösung von 21 g CrO_3 in 105 ccm Wasser zufließen. Solange lebhafte CO_2-Entwicklung erfolgt, verfährt man mit der Zugabe langsam. Wenn nach dem Nachlassen der Reaktion der Rest der angegebenen Ausgangsmenge hinzugefügt ist, so läßt sich nach einer Stunde noch eine kleine Menge unverbrauchter Chromsäure mit KJ-Stärkepapier nachweisen. Dieser Rest wird mit einigen ccm schwefliger Säure entfernt, dann fällt man mit bei 60° gesättigter Barytlauge Cr''' und SO_4'' bis auf schwach alkalische Reaktion, saugt ab, kocht den Niederschlag dreimal mit Wasser aus, fällt noch gelöstes Ba'' mit CO_2 und engt das Filtrat im Vacuum auf etwa 200 ccm ein. Noch gelöstes Ba'' wird jetzt mit SO_4'' sorgfältig ausgefällt, so daß die Lösung von beiden Ionen frei ist, dann dampft man bei 50° im Vakuum zur Trockne. Der glasartige braune Rückstand wiegt 3 g. Er wird mit möglichst wenig siedendem Methylalkohol herausgelöst, bereits nach einigen Stunden kommen aus dem Filtrat an der Glaswand fest haftende Krystalle heraus, die man Tags darauf absaugt und aus wenig heißem Pyridin umkrystallisiert. Durch Einengen der methylalkohol. Mutterlauge läßt sich die Menge an krystallinem Rohprodukt auf 2 g steigern.

Die Krystallisation aus Pyridin (1 g), kleine zu Büscheln angeordnete Nadeln, wird aus der gleichen Gewichtsmenge Wasser umkrystallisiert. Man erhält prächtige Rhomben, die bei 304° u. Zers. schmelzen, nachdem bei 285° Sinterung und Braunfärbung zu beobachten war.

Zur Analyse wurde die Substanz 3 mal aus Wasser umkrystallisiert und bei 140° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

0,4122 g Subst.: 0,0646 g H_2O. Ber. für $3H_2O$ 15,7. Gef. 15,6.

0,1728, 0,1296 g Subst.: 0,4208, 0,3146 g CO_2 u. 0,1149, 0,0851 g H_2O. — 0,1701 g Subst.: 14,8 ccm N_2 (19°, 717 mm).

$C_{16}H_{20}N_2O_3$ (288)	Ber.	C 66,60	H 7,02	N 9,72
	Gef.	„ 66,41, 66,21	„ 7,44, 7,35	„ 9,60.

Die wäßrige Lösung der Substanz rötet Lackmus. Die Titration muß noch nachgeholt werden, da sie in wäßriger Lösung vorgenommen wurde; dabei wurden nur 70 Proc. der berechneten Menge Alkali verbraucht. Ebenso fehlt noch die Bestimmung der spez. Drehung.

Digitized by Google

Gegen Erhitzen ist die Säure sehr beständig. Ein Teil sublimierte unverändert, als die thermische Spaltung bei 300° im Vakuum versucht wurde. Permanganat wird sofort entfärbt. Bei Gegenwart von Platinoxyd wird von der Säure rasch Wasserstoff aufgenommen, nach einem ersten vorläufigen Versuch pro Mol $2H_2$.

B. *Die Säuren* $C_{17}H_{22}N_2O_7$ *und* $C_{17}H_{22}N_2O_5$. Die Oxydation des Vomicins wurde in diesem Fall bei niedrigerer Temperatur begonnen, aber unter Einsatz von mehr Chromsäure zu Ende geführt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Base in kleinen Einzelanteilen zu oxydieren und mehrere davon gemeinsam aufzuarbeiten.

6 g Vomicin werden im Gemisch von 60 ccm konz. H_2SO_4 und 150 ccm Wasser gelöst. Unter Eiskühlung setzt man zu dieser Lösung 21 g Chromtrioxyd in 90 ccm Wasser. Nach Entfernung der Kühlung beginnt die Reaktion unter Erwärmung, die Temperatur steigt innerhalb 10 Minuten auf 50°. Auf dieser Höhe wird sie während einer weiteren Viertelstunde gehalten, dann steigert man sie auf dem siedenden Wasserbad bis auf 70° und hält diese Temperatur eine weitere $^1/_2$ Stunde lang aufrecht. In dieser Phase ist die Entwicklung von CO_2 am stärksten. Darauf wird 1 Stunde lang auf 80° gehalten und weiter so lange auf 90°, bis alle Chromsäure verbraucht ist (JK-Stärke-Probe).

Die Aufarbeitung ist die gleiche wie bei A. Nach dem Eindampfen der von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' befreiten Endlösung i. V. erhält man ein braunes glasiges Rohprodukt (aus 18 g Vomicin 5—6 g). Dieses wird, fein gepulvert, 10 Minuten lang bei gelinder Wärme mit 15 ccm 75-proc. Alkohol digeriert, bis die gefärbten Teile sich gelöst haben. Es bleiben nach dem Absaugen und Waschen mit 96-proc. Alkohol 2,4 g fast farbloser Substanz, die in wenig heißem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten krystallisieren farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die nach Abkühlen der Lösung in Eis abgesaugt und nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält 0,85 g der Säure $C_{17}H_{22}N_2O_7$. Schmelzp. 262° u. Zers.

Digitized by Google

Nach 1-tägigem Verweilen im Exsiccator verlor die Substanz, bei 120° i. V. über P_2O_5 getrocknet, die 5 Mol Krystallwasser entsprechende Gewichtsmenge.

0,1947 g Subst.: 0,0363 g. Ber. für $5H_2O$ 19,73. Gef. 18,64.

0,1542 g Subst.: 0,3175 g CO_2 u. 0,0875 g H_2O. — 0,1450 g Subst.: 10,15 ccm N_2 (20°, 719 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_7$ (366)	Ber.	C 55,74	H 6,07	N 7,65
	Gef.	„ 56,15	„ 6,35	„ 7,72.

Die Analyse erlaubt keine scharfe Entscheidung zwischen der angeführten Summenformel und der C- und H-reicheren $C_{18}H_{24}N_2O_7$.

Die auch in Wasser vorgenommene Titration führte zu einem Alkaliverbrauch von 87 Proc. der für *eine* Carboxylgruppe notwendigen Menge.

Die *Säure* $C_{17}H_{22}N_2O_5$ ist in dem wäßrigen Filtrat von der zuerst isolierten Begleitsäure enthalten. Man verdampft das Filtrat i. V. zur Trockne und löst den hellgefärbten Rückstand in möglichst wenig 90-proc. Alkohol in der Siedehitze auf. Beim Erkalten kommt die zweite Säure in derben, farblosen, miteinander verwachsenen Krystallen heraus, 1—1,5 g.

Nach zweimal wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel ist die Substanz rein. Sie schmilzt bei 312—314° unter Zersetzung, ist in Wasser, dem sie saure Reaktion gegen Lackmus gibt, sehr leicht löslich.

0,2440 g Subst. verloren, i. V. bei 120° über P_2O_5 getrocknet, 0,0708 g an Gewicht.

Für 3 Mol C_2H_5OH ber. 29,23 Proc., gef. 29,02 Proc.

0,1533 g Subst.: 0,3415 g CO_2 u. 0,0890 g H_2O. — 3,022 mg Subst.: 0,229 ccm N_2 (24°, 721 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_5$ (334)	Ber.	C 61,08	H 6,64	N 8,38
	Gef.	„ 60,75	„ 6,50	„ 8,26.

Für die Titration gilt das oben Gesagte. In wäßriger Lösung wurden 70 Proc. der von 1 CO_2H verlangten Menge Alkali verbraucht.

Digitized by Google

Über die bei der Oxydation des Brucins durch Chromsäure entstehenden Säuren;

von *Heinrich Wieland* und *Wilhelm Münster*.

Mit 3 Figuren im Text.

Während die meisten Naturstoffe einem Abbau auf dem Wege der Oxydation zugänglich sind, der gewöhnlich einen gewissen Einblick in ihre Konstitution vermittelt, sind die Ergebnisse dieser Untersuchungsmethode bei den Strychnusalkaloiden trotz der wichtigen Experimentalarbeiten von Leuchs und seinen Schülern noch nicht weit ins Innere des ungeklärten Moleküls eingedrungen. Und doch hat schon vor 45 Jahren A. Hanssen[1]) eine Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ beschrieben, die er durch energische Oxydation von Brucin und auch von Strychnin mit Chromsäure[2]) im Kieler Laboratorium erhalten haben will.

Tafel, der geraume Zeit später die Versuche von Hanssen mit Strychnin[3]) wie mit Brucin[4]) wiederholt hat, konnte die von Hanssen beschriebene Säure nicht erhalten. Auch später ist sie keinem der Bearbeiter der Strychnusalkaloide mehr in die Hände gekommen und Leuchs[5]) bezeichnet ihre Existenz als zweifelhaft.

Nachdem sich, wie in der voranstehenden Mitteilung berichtet, das Vomicin verhältnismäßig leicht durch Chromsäure zu einer Säure $C_{17}H_{22}N_2O_5$ hatte abbauen lassen, die in ihren Eigenschaften eine gewisse Übereinstimmung mit der von Hanssen beschriebenen Säure aus Brucin und Strychnin zeigte, ergab sich das Bedürfnis, den Angaben von Hanssen nachzugehen. Denn für die Frage nach den Beziehungen des Vomicins zu den beiden alten Alkaloiden war der Vergleich der Abbauprodukte von großer Wichtigkeit.

Wenn man Brucin in schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß an Chromsäure in der Siedehitze oxydiert, ist

[1]) B. 17, 2849 (1884); 18, 777 (1885). [2]) B. 18, 1917 (1885).
[3]) A. 301, 297 (1898). [4]) A. 304, 36 (1899). [5]) B. 41, 1711 (1908).

Digitized by Google

es schwierig, aus der geringen Menge harziger Reaktionsprodukte, sei es über ein Platindoppelsalz oder über ein Jodid, eine krystallisierte einheitliche Aminosäure zu isolieren. Man muß die Bedingungen der Oxydation, über die sich Hanssen nicht äußert, mildern und einen bestimmten Überschuß an Chromsäure verwenden, so wie dies nachher genau beschrieben wird. Auf diese Weise haben wir 2 außerordentlich schön krystallisierte Säuren gewinnen können, die von den drei Säuren aus Vomicin verschieden sind, ihnen aber in ihrem ganzen Habitus sehr ähneln. Die Ausbeute beträgt für jede der beiden Säuren 10—15 Proc. von der Menge des eingesetzten Brucins, so daß ihrem weiteren Abbau, den wir in Angriff genommen haben, keine substantiellen Schwierigkeiten im Wege stehen.

Die beiden Säuren unterscheiden sich scharf durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und dieser Umstand gestaltet ihre Trennung recht einfach. Die schwerer lösliche (bei 20° 1:140), die bei der Verarbeitung der Reaktionslösungen zuerst auskrystallisiert, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2O_6$. Sie krystallisiert mit $5\,H_2O$, bildet ein schwer lösliches Platindoppelsalz und ziemlich schwer lösliche Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren, wobei die Löslichkeit von Cl′ zum J′ sinkt.

Die zweite Säure, die bei 20° schon in 6 Teilen Wasser löslich ist, übertrifft die erste noch an Schönheit der Krystalle. Sie hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_4$ und wurde in dimorphen Formen angetroffen, deren eine mit 2, deren andere mit $4\,H_2O$ krystallisiert. Beide Formen der krystallwasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Die Salze der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ sind wie die Säure selbst in Wasser ziemlich leicht löslich. Beide Säuren reagieren auf Lackmus sauer und titrieren sich gegen Thymolphtalein in Alkohol einbasisch. Der mit Diazomethan dargestellte Ester der Säure C_{17} reagiert gegen Lackmus basisch.

Unsere Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ ist zweifellos mit der Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ von Hanssen identisch, wenn auch im einzelnen manche Angaben in der Beschreibung des Entdeckers von uns nicht bestätigt werden können. Es hat den Anschein,

Digitized by Google

als habe Hanssen zumeist das Gemisch der beiden Säuren in Händen gehabt. Auch für die über das Platinsalz gereinigte Säure gibt er einen Schmelzpunkt an, der 26° niedriger liegt, als der von uns festgestellte. Überraschend ist auch die Angabe, daß die glasklaren Krystalle der Säure an der Luft keine Verwitterung erfahren sollen. Ferner soll das Chlorhydrat der Säure an der Luft zerfließen, was ebenfalls nicht zutrifft.

Was die Entstehung der beiden Säuren aus *Strychnin* angeht, so haben einige darauf gerichtete Versuche noch keine Entscheidung gebracht. Strychnin wird — Hanssen behauptet das Gegenteil — von Chromsäure viel schwieriger oxydiert als Brucin, gleichzeitig wird bei gleichem CrO_3-Verbrauch mehr Material durch tiefergehende Oxydation zerstört, während ziemlich viel Strychnin unangegriffen bleibt. Bisher konnte weder die Säure C_{17} noch die mit 16 C-Atomen aus den Produkten der Strychnin-Oxydation isoliert werden.

Hanssen will die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ auch aus einer Säure $C_{19}H_{24}N_2O_7$ [1]), die er aus Kakothelin mit Bromwasser gewonnen hat, durch weitere Oxydation mit Chromsäure erhalten haben. Auf Grund einer Nachprüfung, die sich allerdings vorerst nur auf *einen* Versuch stützt, müssen wir auch diese Angabe bezweifeln.

Die beiden Säuren sind jedenfalls dadurch entstanden, daß der Benzolkern, der im Brucin unter dem Einfluß der 2 dort haftenden Methoxylgruppen reaktionsfähiger ist als im Strychnin, gesprengt und abgebaut wurde. Daß der Benzolkern die Kosten des Verlusts an Kohlenstoff zu tragen hat, geht schon aus der Einbuße von nur 2 H neben 5 C hervor.

Wir gehen bei der folgenden Ableitung der Einfachheit wegen von der Stammsubstanz, dem Strychnin, aus und berücksichtigen die beiden OCH_3-Gruppen dabei nicht. Dann kommen wir zur Gleichung

---

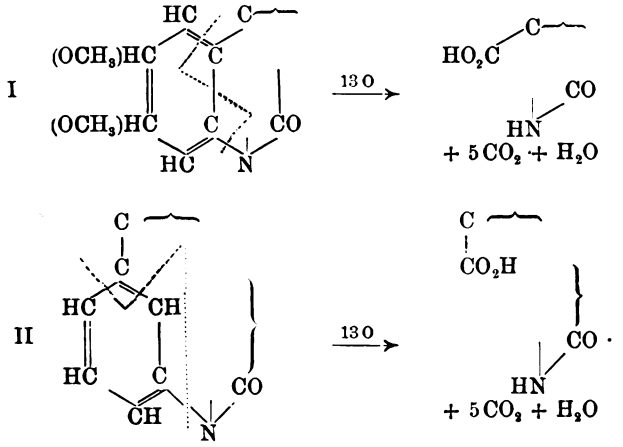
[1]) Nach Ciusa und Scagliarini (R. A. L. 19, 504 [1910]) und Leuchs (B. 55, 2403 [1922]; 61, 2349 [1928]): $C_{19}H_{22}N_2O_6$.

Digitized by Google

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 \xrightarrow{13\,O} C_{16}H_{20}N_2O_4 + 5CO_2 + H_2O.$$

Die geringe Verminderung des H-Gehalts bei einem Verlust von 5 C macht es unwahrscheinlich, daß andere C-Atome als aromatisch gebundene abgespalten worden sind. Die große Empfindlichkeit der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ gegen Permanganat spricht zudem dafür, daß die ursprüngliche olefinische Doppelbindung nicht verschwunden ist. Ein Überblick über die Sauerstoffbilanz läßt erkennen, daß die beiden bei der Oxydation aufgenommenen O-Atome der entstandenen Carboxylgruppe angehören. Die ganze Überlegung führt zu der Folgerung, daß die beiden O-Atome des Strychninkerns erhalten geblieben sind.

Es ist so gut wie sicher, daß der lactamisierte Stickstoff am Benzolring haftet. Wenn man annimmt, daß das nächste und auch das übernächste C-Atom des aromatischen Kernes an kondensierten Ringen beteiligt sind, läßt sich der oxydative Abbau, allein auf Kosten des Benzolkerns, nicht verstehen, wenigstens dann nicht, wenn nur Carboxyl als sauerstofftragende Gruppe an den aufgebrochenen Stellen des Moleküls zurück bleibt. Dieses ist nur möglich, wenn man dem Benzolring nur *eine* C-Bindung außer der am Stickstoff zuschreibt. Dieser Bedingung würden die beiden nachstehend formulierten Übergänge genügen:



Digitized by Google

Das Schema 1 läßt sich aus den alten Strychninformeln entwickeln, nicht aber aus der letzten von Perkin und Robinson.[1])

Die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$ hat sich in keinen engeren Zusammenhang zu der Säure C_{16} bringen lassen. Auf Grund der Titration enthält sie auch nur *eine* Carboxylgruppe. Mehr können wir über die Verteilung des Sauerstoffs nicht aussagen. So viel ist sicher, daß sie *keine* Vorstufe von $C_{16}H_{20}N_2O_4$ bildet, denn sie läßt sich durch weitere energische Oxydation mit Chromsäure nicht zu ihr abbauen.

Konz. Salpetersäure ruft bei keiner der beiden Säuren eine Färbung hervor.

Darstellung der Säuren $C_{16}H_{20}N_2O_4$ und $C_{17}H_{22}N_2O_6$.

Man löst 10 g Brucin in 50 ccm konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 500 ccm Wasser und fügt zu der erkalteten Lösung unter Umschütteln auf ein Mal die Lösung von 30 g Chromtrioxyd in 50 ccm Wasser. Bei dauerndem Schütteln setzt die Oxydation unter Selbsterwärmung ein, das ausgeschiedene Brucin-chromat geht allmählich in Lösung. Man läßt die Temperatur auf 60° steigen und hält sie auf dieser Höhe, bis die Hauptreaktion vorüber ist; dies dauert ungefähr 3 Stunden. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbad auf 70° und hält die gleiche Zeit auf dieser Temperatur, um schließlich noch auf dem siedenden Wasserbad die Reaktion innerhalb 12 Stunden zu Ende gehen zu lassen. Die Chromsäure ist jetzt vollständig verbraucht, die Lösung hat reingrüne Farbe angenommen. Während der Oxydation entwickeln sich reichliche Mengen CO_2.

Ein besonderer Versuch, bei dem das entwickelte Kohlendioxyd in Barytwasser aufgefangen und quantitativ bestimmt wurde, ergab eine Menge, die 4,5 C-Atomen im Brucin entspricht. Demnach sind die 6—7 abgespaltenen Kohlenstoffatome nicht vollständig zu CO_2 verbrannt.

Die fertig oxydierte Lösung versetzt man mit so viel einer heiß gesättigten, aus reinem $Ba(OH)_2$ dargestellten Barytlösung, daß gerade alles Chrom neben der Schwefel-

[1]) Chem. Soc. 1928, 3082.

Digitized by Google

säure ausgefällt ist. Der abgesaugte Niederschlag wird 3 mal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate dampft man im Vakuum mit Capillare auf etwa 300 ccm ein. Dann wird das noch gelöste $Ba^{\cdot\cdot}$ mit Schwefelsäure sorgfältig ausgefällt und das von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' freie Filtrat im Vakuum auf etwa 15 ccm eingeengt.

Dabei scheidet sich aus der stets mehr oder weniger stark gelbbraun gefärbten Lösung bald ein pulvriger farbloser Niederschlag aus, der sich vermehrt, wenn man die Restlösung in einer Schale im Exsiccator auf 10 ccm eindunstet. Man saugt dann die Fällung ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Es ist die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$, deren Reinigung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden.

Aus der Mutterlauge scheiden sich nach weiterem langsamem Einengen auf wenige Kubikzentimeter große glänzende Krystalle ab. Um sie in ausreichender Menge zu erhalten, muß man nach und nach fast alles Wasser entfernen. Die Mutterlauge nimmt man mit wenig verdünntem kaltem Alkohol (1:1) weg. Diese zweite Säure ist die der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Die Ausbeuten schwanken etwas und bewegen sich zwischen 1 und 1,5 g für jede der beiden Säuren.

Die bei der Aufarbeitung anfallenden Niederschläge vom Chromhydroxyd und $BaSO_4$ enthalten noch viel organische Substanz, die jedoch auf keine Weise herausgeholt werden konnte. Selbst ein Versuch, das Chrom elektrolytisch abzuscheiden, blieb ohne Erfolg, da die quantitative Abscheidung nicht gelang.

Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Die Löslichkeit ist in der Hitze beträchtlich, in der Kälte bei 20° gering (1:140). Beim Erkalten erscheint sie in glasklaren, flächenreichen Krystallen von hexagonalem Habitus (Fig. 1). In organischen Lösungsmitteln, auch in den Alkoholen, ist die Substanz unlöslich. Die wäßrige Lö-

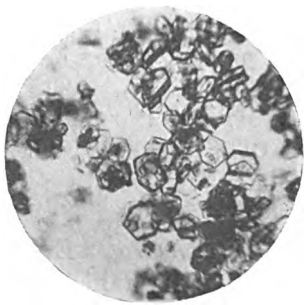


Fig. 1.

Digitized by Google

sung reagiert gegen Lackmus sauer. Die Metallsalze sind meist in Wasser löslich. An der Luft sind die Krystalle beständig, verwittern aber im Exsiccator über H_2SO_4.

Im Schmelzpunktsrohr färbt sich die Substanz gegen 250° gelb, gegen 280° wird sie braun, ist aber bei 345° noch nicht geschmolzen.

Die einige Stunden an der Luft getrocknete Säure erleidet beim Trocknen im Vakuum bei 110° über P_2O_5 den 5 Mol H_2O entsprechenden Gewichtsverlust.

5,040 mg Subst.: 1,032 mg. Ber. für $5H_2O$ 20,45, Gef. 20,48 Proc.
5,254 mg „ : 1,082 mg. „ 20,59 „
0,1414 g „ : 0,0288 g. „ 20,37 „

4,008, 4,172, 4,088 mg, 0,1208 g Subst. (Präp. versch. Darstellg.) 8,590, 8,920, 8,710 mg, 0,2578 g CO_2, 2,27, 2,26, 2,27 mg, 0,0704 g H_2O. — 5,860, 3,661 mg Subst.: 0,431 (22°, 724 mm), 0,259 (20°, 721 mm ccm N_2.

$C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350)

Ber. C 58,30 H 6,29 N 8,0
Gef. „ 58,46, 58,31, 58,10, 58,02 „ 6,34, 6,06, 6,21, 6,52 „ 8,11, 7,82.

Spezifische Drehung. Eine 0,591-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr = + 0,58°. $[\alpha]_D^{14} = + 49{,}2°$.

Titration gegen Thymolphtalein. 0,1280 g Subst.: 7,37 ccm $^n/_{20}$-KOH. Äquiv. für 1 CO_2H: Ber. 350. Gef. 347,5.

Die Säure wurd ein 10 ccm säurefreien 90-proc. Alkohols suspendiert. Die Farbe des Indicators blieb am Ende auch in der Hitze bestehen.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Wasser in schönen farblosen Stäbchen. Es zeigt bei 320° noch keine Schmelzerscheinung.

Bei 110° im Vakuum getrocknet 0,1148 g Subst.: 0,0102 g Verlust.
Ber. f. $2H_2O$: 8,52 Proc. Gef. 8,89 Proc.

0,1314 g Subst.: 0,0482 g AgCl.
0,1806 g „ : 4,62 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$
0,1564 g „ : 4,15 ccm „
} (nach Volhard titriert).

$C_{17}H_{22}N_2O_6.HCl$ Ber. Cl 9,18 Gef. Cl 9,06, 9,04, 9,40.

Die Bestimmungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Bromhydrat. Etwas schwerer löslich als das Chlorhydrat. Krystallisiert ebenfalls in schönen Stäbchen. Ohne Schmelzpunkt.

Digitized by Google

0,1524 und 0,1386 g Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 110° 0,0120 und 0,0110 g = 7,87 und 7,95 Proc.
Ber. für $2H_2O$: 7,72 Proc.
0,1355, 0,1264 g: 0,0592, 0,0557 g AgBr.
$C_{17}H_{22}N_2O_6.HBr$ Ber. Br 18,60 Gef. Br 18,59, 1875.

Das recht schwer lösliche *Jodhydrat* eignet sich zur Abscheidung der Säure aus unreinen Laugen.

Platindoppelsalz. Fällt aus schwach salzsauren Lösungen der Säure in gelben Krystallen und kommt aus HCl-haltigem Wasser in schönen goldgelben Blättchen heraus.

0,1039 g Subst. verloren im Vakuum unter den hier üblichen Bedingungen 0,0047 g H_2O.
Für $3H_2O$ ber. 4,64 Proc. Gef. 4,55. Proc.
0,1182 g Subst.: 0,0208 g Pt.
$(C_{17}H_{24}N_2O_6)_2PtCl_6$ Ber. Pt 17,57 Gef. Pt 17,60.

Die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Das Rohprodukt wird aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert, worin die Säure bei 20° im Verhältnis 1:6 löslich ist. Sie erscheint in 2 Formen. Die eine hat bipyramidalen Habitus[1]) (Fig. 2) und kann in

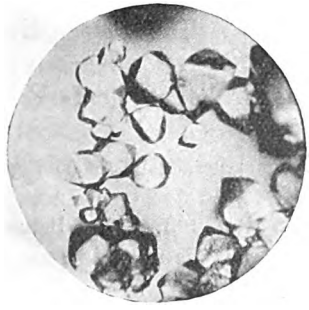


Fig. 2.

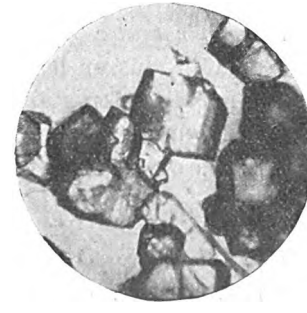


Fig. 3.

Krystallen bis zu 1 cm Kantenlänge erhalten werden. Diese Modifikation enthält 4 Mol H_2O. Häufig erhält man die Säure auch in würfelähnlichen Krystallen (Fig. 3), die 2 Mol H_2O binden. Durch wechselseitiges Animpfen lassen sich die beiden Krystallformen gegenseitig ineinander überführen.

[1]) Nach einer von Herrn Th. Tsatsas im hiesigen Mineralog. Institut ausgeführten Messung gehören die Krystalle der tetragonal-dipyramidalen Klasse an.

Digitized by Google

Die Eigenschaften dieser Säure sind denen der zuerst beschriebenen sehr ähnlich. Auch sie entfärbt in saurer Lösung Permanganat augenblicklich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 311° (u. Zers.), nachdem bei 250° Gelbfärbung und bei 307° deutliche Sinterung eingetreten ist.

α-Form: 0,1555, 0,1568 g verloren im Vakuum 0,0288, 0,0291 g H_2O.
β-Form: 0,1543, 0,1265 g „ „ „ 0,0164, 0,0135 g „

$C_{16}N_{20}H_2O_4.4H_2O$ Ber. H_2O 19,15 Gef. H_2O 18,52, 18,56.
$C_{16}H_{20}N_2O_4.2H_2O$ Ber. H_2O 10,59 Gef. H_2O 10,62, 10,72.

Analysen:
0,1376, 0,1215 g: 0,3196, 0,2810 g CO_2, 0,0818, 0,0738 g H_2O.
4,765 mg: 0,403 ccm N_2 (22°, 721 mm).

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (304) Ber. C 63,16 H 6,58 N 9,21
Gef. „ 63,34, 63,07 „ 6,65, 6,72 „ 9,28.

Spezifische Drehung. Eine 1,062-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr $= -2,47°$ $[\alpha]_D^{24} = -116,3°$.

Titration. 0,1116 g Subst.: 7,42 ccm $^n/_{20}$-KOH.
Äquival. für $1\,CO_2H$ Ber. 304 Gef. 300,5.

Die Titration wurde wie diejenige der Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$ ausgeführt.

Bromhydrat der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Die Salze dieser Säure sind in Wasser leicht löslich. Sie krystallisieren gut. Das Bromhydrat krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Zersetzungsp. 286°.

0,0936, 0,0934 g verloren beim Trocknen 0,0096, 0,0095 g an Gewicht.
Für 1 Mol Alkohol Ber. 10,68 Proc. Gef. 10,25, 10,19 Proc.
Der Alkohol wurde durch die Jodoformprobe nachgewiesen.

0,0832, 0,1225 g: 0,0401, 0,0594 g AgBr.
$C_{16}H_{20}N_2O_4.HBr$ Ber. Br 20,75 Gef. Rr. 20,47, 20,65.

Platinkomplexsalz. Goldgelbe Blättchen aus salzsaurem Wasser.

0,0774 g verloren beim Trocknen 0,0061 g H_2O.
Ber. für $5H_2O$ 8,12 Proc. Gef. 7,89 Proc.

0,1137, 0,1474, 0,1724 g: 0,0219, 0,0283, 0,0333 g Pt.
$(C_{16}H_{22}N_2O_4)_2.PtCl_6$ Ber. Pt 19,18 Gef. Pt 19,26, 19,20, 19,31.

Digitized by Google

Über ein natürliches System der polymorphen Formen des p'-Methylchalkons. Zugleich VII. Mitteilung[1]) über die Isomerieverhältnisse in der Chalkonreihe;

von *C. Weygand* und *H. Baumgärtel.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 27. Februar 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat der eine von uns[1]) zu zeigen versucht, wie gewisse Polymorphieerscheinungen bei organischen Substanzen sich an eines der klassischen Isomeriegebiete, das der Äthylen-Stereomerie anschließen lassen. In dieser Arbeit wird gezeigt werden, wie man in dem Gewirr der Polymorphiephänomene eine gewissermaßen *autonome* Ordnung auffinden kann, indem man voraussetzungslos aus den Phänomenen selbst heraus, ohne Rücksicht auf etwa dahinter stehende Beziehungen zu bekannten Gebieten, die ordnenden Prinzipien entwickelt.

Die Zahl der polymorphen Modifikationen, in denen strukturchemisch einheitliche organische Substanzen bekannt waren, ging bis vor kurzem nicht über *drei* hinaus. Dieser Dreizahl schien sogar für die Derivate der typischen Atomgruppierung $-C=C-C=O$, von der sich die *Zimtsäuren* und die *Chalkone* ableiten, eine innere Bedeutung anzugehören. Indessen, bei der weiteren Untersuchung der Polymorphieerscheinungen des von C. Weygand und A. Matthes[2]) bearbeiteten p'-Methylchalkons zeigte sich bald, daß es mit den drei früher beschriebenen Formen, α, β und γ, keinesfalls sein Bewenden haben würde, und es ist uns schließlich gelungen, die Zahl der normal krystallisierten Formen auf nicht weniger als *dreizehn* zu steigern. Wir glauben, damit zum mindesten einen vorläufigen Abschluß

[1]) VI. Mitteilung: B. 62, 562 (1929).

[2]) A. 449, 29 (1926).

Digitized by Google

erreicht zu haben, weil es jetzt endlich möglich ist, ein *System dieser dreizehn Modifikationen* anzugeben, das nicht nur formal vollkommen befriedigt und in sich begründet ist, sondern auch eine ganze Reihe von teils unerwarteten Anwendungen erlaubt.

Die Methode der Beobachtung, der wir uns in der Hauptsache bedient haben, ist bereits von K. Schaum[1]) in den Grundzügen beschrieben worden. Auf einem Objektträger wird eine Menge von etwa 20 mg Substanz über einer Sparflamme aufgeschmolzen, mit dem Deckglas (18 × 18 mm) bedeckt und darauf die Schmelze unterkühlt. Um schnell auf niedere Temperaturen zu kommen, kann man, wie Schaum, das Präparat in gekühltes Quecksilber eintauchen; das hat jedoch den Nachteil, daß an den Deckglasrändern Quecksilbertröpfchen hängen bleiben, und das Metall alsbald mit Keimen der stabilsten Form vergiftet wird, deren Auftreten in der Schmelze natürlich alle Bemühungen vergeblich macht. Ebenso schnell und völlig keimsicher kommt man zum Ziel, indem man die Rückseite des Objektträgers mit einem Filtrierpapierstreifen bedeckt und Äther oder Chloräthyl auftropft. Die eintretenden Erscheinungen werden dann — fast immer bei Zimmertemperatur — mit dem Polarisationsmikroskop weiter verfolgt.

Wir unterscheiden zwischen *selbständigen* oder *Hauptformen* und *unselbständigen* oder *Unterformen*: *Hauptformen* nennen wir Modifikationen, die in der Weise aus der Schmelze hervorgerufen werden können, daß sie einheitlich den Raum unter dem Deckglas erfüllen. *Unterformen* können entweder überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck nicht selbständig aus der Schmelze wachsen, sie treten vielmehr in vorläufig unbeeinflußbarer Weise spontan in *drei* der *metastabilen Hauptformen* auf, oder sie können zwar kurze Zeit in der Schmelze wachsen, geben aber sehr bald den Anstoß zur Ausbildung einer Hauptform, die dann den weitaus größten Teil der Schmelze für sich in Anspruch nimmt. Auf den *Schmelzpunkt* haben die Unterformen nur einen geringen Einfluß.

Zu den *sieben Hauptformen* gehören alle drei früher[2]) beschriebenen p'-Methylchalkon-Modifikationen, sie sind, wie zu erwarten, die am allerleichtesten erhältlichen: läßt man

[1]) Z. B. A. ch. **411**, 169 (1916); Z. a. Ch. **120**, 241 (1922); **132**, 77 (1923).

[2]) A. **449**, 29 (1926).

Digitized by Google

auf Zimmertemperatur abkühlen und berührt eine Stelle des Deckglasrandes mit dem vorher mit dem Ausgangsmaterial bestäubten Platindraht, so erscheint infolge der Keimwirkung die stabile α-Form (Schmelzp. 74,5°, I).[1]) Unterläßt man das Berühren, so findet man nach wenigen Minuten fast in allen Fällen einige, häufig ein Dutzend und mehr Keime der β-Form (Schmelzp. 55,5°, III), die spontan sowohl an den Rändern, als auch im Inneren der Schmelze auftritt. Kühlt man mit Äther ab, bis sich das Deckgläschen mit Tau bedeckt hat, so zeigen sich im allgemeinen zahlreiche Keime der γ-Form neben β-Keimen (γ: Schmelzpunkt 44,5°, VII.).

Nächst diesen schon bekannten gelingt es am leichtesten, eine neue Form vom Schmelzp. 54,5° (IV) zu erhalten. Drückt man nämlich auf das Deckglas, unter dem sich die zimmerwarme Schmelze befindet, ziemlich stark mit einem stumpfen Glasstab, so tritt fast ausnahmslos dort nach der Druckentlastung ein Kern dieser Form auf, die sich im gewöhnlichen Licht im Gegensatz zur besonders opaken β-Form durch eine außergewöhnliche Transparenz auszeichnet. Eine andere Methode, diese Modifikation zu erhalten, besteht darin, in der Schmelze γ-Krystalle zu erzeugen, und nach einiger Zeit erneut stark zu kühlen. Sie wird von I und III (α und β) aufgezehrt und zehrt VII (γ) auf. Sehr oft erscheint diese Form spontan neben β aus der Schmelze.

Die drei verbleibenden Hauptformen traten zunächst anscheinend zufällig auf; mehr als tausend Einzelversuche waren nötig, um ihre Erzeugung in die Hand zu bekommen. Da für zwei von ihnen jetzt absolut sichere indirekte Methoden — durch Animpfen mit verwandten, aber strukturverschiedenen Chalkonen — bekannt sind, braucht hier auf die an sich sehr wichtigen direkten Methoden nicht näher eingegangen zu werden: für die dritte Hauptform existiert kein absoluter sicherer Weg, doch ist sie so oft spontan von neuem aufgetreten, daß sie, falls sie verloren ginge, längstens nach wenigen Tagen wiedergewonnen werden könnte.

---

[1]) Die römischen Ziffern beziehen sich auf das Schema von S. 230.

Digitized by Google

Die erste schmilzt bei 56,5° (II), zeichnet sich durch großflächiges Wachstum und wundervolle Polarisationsfarben aus, wird von I aufgezehrt und zehrt selbst alle übrigen auf. Sie wird jetzt durch Animpfen mit einer ganzen Reihe von Chalkonderivaten (z. B. mit gewöhnlichem *Dibenzoylmethan*) erzeugt.

Die zweite schmilzt bei 46,5° (V), und ähnelt äußerlich so sehr der um zehn Grad höher schmelzenden Modifikation II, daß sie anfangs mit ihr verwechselt wurde; sie wird von den vier angeführten höher schmelzenden aufgezehrt und zehrt die beiden übrigen auf. Für diese Form existiert keine einfache Darstellungsmethode, sie wird laufend „fortgezüchtet".

Die letzte der bekannten Hauptformen (VI) erscheint ziemlich häufig unter ähnlichen Bedingungen wie γ, beim Abkühlen mit Äther, oft mitten zwischen der γ-Formation. Sie wächst bei Zimmertemperatur ganz besonders träge und charakteristisch, die Front ist nicht von scharfen Kanten begrenzt, sondern stark verrundet und unklar. Sie wird entweder auf direktem Wege (vgl. den Versuchsteil) über die Form VII, oder einfacher durch Animpfen mit p'-*Äthylchalkon* hervorgerufen.

Diese Modifikation VI hat einen *anormalen* Schmelzpunkt; während nämlich die nächst stabilere, vorangehend beschriebene (V) schon bei 45—46° flüssig wird, schmilzt sie erst bei 48°. Trotzdem wird sie von der stabileren, aber tiefer schmelzenden, schnell aufgezehrt, ebenso wie von den vier höher schmelzenden, sie zehrt ihrerseits die γ-Formation, wenn auch nur sehr langsam, auf.

Zur Ermittelung der Schmelzpunkte der neu auftretenden Formen impften wir eine in der keimfreien Capillare befindliche Schmelze mit Hilfe eines eben frisch hergestellten Glasfadens oder eines frisch ausgeglühten Ptatindrahtes an und kontrollierten den Verlauf der Erstarrung unter dem Mikroskop. Dann wurde bei den 54,5° und 56,5°-Modifikationen eine Probe der leicht erhältlichen 55,5°- (β-) Form in das gleiche Bad gebracht und sinngemäß bei den beiden letzten eine Probe der benachbarten Form.

Während die stabile α-Form und die bei 56,5°, 54,5° und 46,5° schmelzenden metastabilen sich auf Grund langer Er-

Digitized by Google

fahrung bei währendem und gewöhnlich[1]) auch nach dem Erstarren in Monaten in sich nicht verändern, ist dies bei den drei anderen nicht der Fall.

Bei der γ-Form (VII) unterscheidet man bereits im ersten Stadium des Wachstums zwei selbständig aus der Schmelze anschießende Gebilde: feine Nadeln und zunächst sehr regelmäßige, aber bald durch Neubildungen entartende *Rhomben*, von denen dann nach einiger Zeit stets wieder Nadeln ausschwärmen, und bald beginnen in der Primärformation weitere Umformungen, von denen unten die Rede sein wird. Es gelang dabei, außer den *Rhomben* und *Nadeln* noch drei neue *Unterformen* einwandfrei zu erkennen. Frühestens 30 Minuten nach dem Erstarren ist für die γ-Formation — falls nicht noch stabilere Formen störend eingreifen — der Endzustand erreicht. Wir möchten als VII- oder γ-Produkte aus praktischen Gründen solche bezeichnen, in denen die durch keinerlei Mittel zu verhindernden Umformungen noch nicht eingetreten sind.

Unterformen finden sich ferner bei den beiden Modifikationen vom Schmelzp. 55,5° (III) und 48° (VI). Die der labilsten, der γ-Modifikation, am nächsten stehende Form VI zeigt häufig größere, einheitlich auslöschende Gebiete, die anfangs klar durchsichtig sind, aber oft schon nach etwa 24 Stunden durch undeutliche Nadelbüschel getrübt werden.

Die β-Form (III) wächst aus unterkühlten Schmelzen in Sphärolithen. Nicht in allen Fällen, doch oftmals ließ sich beobachten, daß an zahllosen Punkten der ursprünglichen, opaken β-Grundmasse vollkommen klare, dreieckig begrenzte, oft zu Büscheln verwachsene Neubildungen auftreten. —

Das p'-Methylchalkon existiert also in folgenden *selbständigen Formen*: I (74,5°), II (56,5°), III (55,5°), IV (54,5°), V (46,5°), VI (48°) und VII (44,5°), wobei unter VII nur das Anfangsprodukt der spontanen metastabilen Krystallisation aus der unterkühlten Schmelze zu verstehen ist, also die am wenigsten stabile von allen 13 Formen, die unter

[1]) Über eine spontane Umwandlung von IV in I vgl. S. 240.

Digitized by Google

günstigen Bedingungen als von einem einzigen Zentrum aus wachsender Sphärolith klarer, durchsichtiger Nadeln erhalten werden kann. Ähnlich bedeuten VI und VII die Anfangsprodukte der Erstarrung, nicht die endgültigen Phasen.

Die *sieben selbständigen* Formen stehen zueinander im Verhältnis der *Monotropie*, bei den *sechs unselbständigen* war es mangels geeigneter Instrumente noch nicht möglich, eine Entscheidung herbeizuführen. Das System der 13 Formen ergibt sich nun ohne jeden Zwang, wenn man die sieben selbständigen nach den *Stabilitäts-* und *Schmelzpunkt*verhältnissen folgendermaßen anordnet:

		I. Schmelzp. 74,5° K.G.: 89. U.F.: 0. (früher α.)
II. Schmelzp. 56,5° K.G.: 39. U.F.: 0.	III. Schmelzp. 55,5° K.G.: 30. U.F.: 1. (früher β.)	IV. Schmelzp. 54,5° K.G.: 114. U.F.: 0.
V. Schmelzp. 45,5° K.G.: 19. U.F.: 0.	VI. Schmelzp. 48° K.G.: 4. U.F.: 1.	VII. Schmelzp. 44,5° K.G.: 20. U.F.: 4. (früher γ).

(*System der sieben Hauptformen.*)

[K.G: Krystallisationsgeschwindigkeit a. d. Schmelze bei 18—20° in $^1/_{1000}$ mm pro sec., μ/sec.]

[U.F.: Unterformen.]

Es ist formal sogar möglich, sämtliche 13 Formen systematisch zu gruppieren, doch wird darauf erst weiter unten (S. 240) eingegangen.

Bevor das Schema, durch das ausgedrückt werden soll, daß zwischen übereinander stehenden Formen eine engere Verwandtschaft besteht, als zwischen anderen, näher diskutiert wird, müssen einige von uns gesammelte Erfahrungen über *das Auftreten polymorpher Formen aus der Schmelze* und über *das Wesen der Umwandlungsvorgänge* kurz behandelt werden.

Digitized by Google

Über das Auftreten bestimmter polymorpher Formen in Schmelzen von verschiedener Vorgeschichte.

Daß man aus unterkühlten Schmelzen polymorpher Substanzen je nach ihrer Vorgeschichte verschiedene Modifikationen erhalten kann, ist seit den grundlegenden Untersuchungen von K. Schaum an den Benzophenonen bekannt. Die Ursache dafür ist in verschiedenen Einflüssen gesucht worden. Theoretisch war natürlich zu folgern, daß unterhalb der Krystallisationstemperatur der labilsten Form bei Fernhaltung aller sekundären Einflüsse stets diese allein erscheinen müßte. Man erreicht die Ausschaltung solcher — vorerst in ihrem Wesen unbekannter — Einflüsse erfahrungsgemäß durch hohes Erhitzen der fraglichen Schmelze und anschließendes schnelles Abkühlen. K. Schaum nimmt bekanntlich an, daß u. U. dabei in der Schmelze ein Gleichgewicht verschiedener Molekülarten zugunsten der energiereicheren, metastabilen verschoben wird.

Daß diese Annahme nicht ausreicht, um alle vorkommenden Erscheinungen zu erklären, ist von Schaum[1]) schon früher betont worden. Es hatte sich herausgestellt, daß bei Deckglaspräparaten an ganz bestimmten („kritischen") Stellen der Schmelze immer wieder Keime einer und derselben Form auftraten, wenn nach dem Erstarren erneut, aber vorsichtig geschmolzen wurde. Das Phänomen läßt sich u. U. Dutzende von Malen und mehr mit unfehlbarer Sicherheit beobachten. — Dann konnte es kommen, daß die ganze Schmelze von diesen Krystallisationszentren aus zu einer stabileren Form erstarrte, bevor die gewünschte und an sich erwartete labilere Zeit gefunden hatte, zu erscheinen.

Zur Erklärung der Erscheinung zieht Schaum[2]) die Vorstellung heran, daß sogenannte *Raumgitterbruchstücke* an den kritischen Stellen den Schmelzvorgang überleben und beim Abkühlen erneut Anlaß zur Keimbildung geben. C. Weygand und A. Matthes[3]) haben schon früher darauf hin-

[1]) Z. anorg. u. allg. Chem. **120**, 245 (1922).

[2]) Vgl. Anm. 1) S. 244, dort auch Hinweise auf die „anisotropen Moleküle" von Tammann. [3]) A. a. O.

Digitized by Google

gewiesen, daß man auch bei den *Chalkonen* ohne diese oder eine ähnliche Annahme nicht würde auskommen können.

Es zeigte sich, daß das Phänomen ohne Ausnahme bei allen 7 Hauptformen, in ungewöhnlich hartnäckigem Maße aber bei der β-Form (III des Schemas) zu beobachten ist, und es gelang schließlich, einen möglichen Grund dafür im Vorhandensein eines bestimmten dimeren p'-Methylchalkons zu entdecken, das befähigt ist, die β-Krystallisation, und nur diese, unfehlbar hervorzurufen. —

Die Polymerisationserscheinungen am *stabilen* p'-Methylchalkon sind kürzlich in ausgezeichneter Weise von H. Stobbe und Clara Bremer[1]) untersucht worden und wir haben, um die laufende Arbeit der Genannten nicht zu stören, unsere eigenen Beobachtungen längere Zeit zurückgehalten, doch müssen wir jetzt wenigstens auf die Verhältnisse bei der β-Form etwas näher eingehen.

Während die α-Form des p'-Methylchalkons gegen Belichtung im festen Zustande (relativ) wenig empfindlich ist, polymerisiert sich die β-Form im Sonnenlicht fast augenblicklich, so daß man nach einer Exposition von einer Minute (Deckglaspräparat) beim vorsichtigen Wiederaufschmelzen bereits einen deutlichen, mikrokrystallinen Schleier an den Stellen bemerkt, die die β-Formation einnahm. Unter demselben Deckglas befindliche α- oder Formationen des Polymorphen IV (Schmelzp. 54,5°) werden dabei nicht verändert, wenigstens nicht sichtbar, auch bleiben nach I (α) metamorphosierte ehemalige β-Gebiete verschont. Beim erneuten Abkühlen der Schmelze erscheinen im Gebiet des Polymerisationsschleiers u. U. Dutzende von β-Zentren. Das im Licht gebildete Produkt erwies sich als eines der fünf *dimeren* p'-Methylchalkone, die Stobbe und Bremer auch aus der von ihnen untersuchten stabilen α-Form erhalten hatten. Wir fanden, daß es, einer an sich nicht zur β-Krystallisation neigenden Schmelze in kleinen Portionen zugemischt, unfehlbar den Anlaß zur Entstehung von β-Formationen gibt. Es handelt sich also hier primär

[1]) C. Bremer, Leipziger Dissertation (1929).

Digitized by Google

offenbar nicht um Raumgitterbruchstücke, sondern um eine spezifische Keimwirkung eines Polymeren auf die Schmelze des Monomeren. Die Beobachtung dürfte geeignet sein, auf manches Polymorphieproblem Licht zu werfen, und der eine von uns (Weygand) möchte sich die weitere Behandlung vorbehalten.

Die Erscheinung der kritischen Stellen findet sich besonders deutlich auch bei den Modifikationen II und VI wieder. Präparate, in denen eine der Formen einmal spontan entstanden ist, neigen dazu, sie immer von neuem, und zwar immer an den gleichen Stellen zu liefern. Von näheren Mitteilungen über die Beziehungen der anderen Dimeren zu anderen Hauptformen soll aus dem obengenannten Grunde bis zur Publikation der Arbeit von Stobbe und Bremer abgesehen werden.

Wie oben schon erwähnt, haben nicht nur die Dimeren, sondern auch *strukturverschiedene*, wenn auch verwandte Stoffe die Fähigkeit, die p'-*Methylchalkon-schmelze* zur Erstarrung in *ganz spezifischer Form anzuregen.* Über diese neue Erscheinung wird in Kürze berichtet werden.

Daß hier der Grund für die Keimwirkung nicht *nur* in der Anwesenheit von Raumgitterbruchstücken zu suchen ist, ließ sich leicht erweisen. Läßt man nämlich ein an bestimmten Stellen β-Zentren bildendes Präparat zu den stabileren Formationen I (α) und II erstarren, so sollten Raumgitterbruchstücke dabei nach einiger Zeit umgeformt werden. Das ist aber keineswegs der Fall, die spezifischen Stellen bleiben unverändert. Was schließlich den eigentlichen Krystallisationsanreiz gibt, ob das Dimere direkt, oder aber davon absplitternde monomere Moleküle bestimmten Feinbaus, oder ob etwa an der unmittelbaren Oberfläche des Dimeren wiederum Reste der β-Form den Schmelzvorgang länger überleben, das bleibt vorläufig dahingestellt.

Es ergab sich aus den geschilderten Erfahrungen von selbst, daß die meisten Operationen bei Ausschluß von hellem Tageslicht auszuführen waren. Präparate, die so viel β-Keime enthielten, daß sie zur Erzeugung der weniger stabilen Formen untauglich waren, wurden im Hochvakuum

Digitized by Google

destilliert. Da das Dimere dabei im Rückstand bleibt, sollten solche frisch destillierten Produkte keimfrei sein. Das ist nicht in dem erwarteten Maße der Fall, der Destillation muß eine mehrstündige Erhitzung auf etwa 150° vorausgehen. Aber obwohl die so ziemlich β-keimfrei gemachten Produkte im Dunklen aufbewahrt wurden, trat die Neigung zur β-Bildung schon nach wenigen Wochen wieder stärker hervor: Die Polymerisation scheint auch im Dunklen einzusetzen.

Über den Mechanismus der Umwandlung bei den 7 Hauptformen

Die Zahl der möglichen *direkten Umwandlungsvorgänge* zwischen den *7 Hauptformen* beträgt 21. Bei sämtlichen 13 Formen steigt sie auf 78.

Wir haben vorläufig die 21 ersteren genauer untersucht. — Zunächst fiel dabei auf, daß die *Umwandlungsgeschwindigkeiten* ganz enorm verschieden sind; in den extremen Fällen verhalten sie sich wie 5:4000, es wird darauf unten näher eingegangen werden. —

Aber auch im gewissermaßen architektonischen Charakter gibt es erhebliche Unterschiede. Besonders bei den verhältnismäßig schnell verlaufenden Metamorphosen ist die vorschreitende Umwandlungsfront wenig scharf begrenzt, die aufzehrende Modifikation folgt mit Vorliebe der ursprünglichen Krystallisationsrichtung der aufgezehrten, und der Vorgang erscheint im wesentlichen entweder (meistens) als Trübung oder aber als Aufhellung der metastabileren Phase, ohne daß die wachsende Form ihren eigenen Krystallisationsmechanismus zur Geltung brächte. Bei den langsam verlaufenden Metamorphosen indessen verhält sich die aufgezehrte Phase der wachsenden gegenüber oft nicht anders als eine ungeheuer zähe Schmelze, an Stelle kleinerer Elemente treten größere, einheitlich auslöschende Flächen, die Umwandlungsfront ist scharf von Krystallkanten der stabileren Form begrenzt. Im ersten Fall bleibt die Struktur der umgewandelten Phase als *Pseudomorphose* mehr oder

Digitized by Google

weniger deutlich erhalten, im zweiten wird sie oft spurlos vernichtet.

Diese Erscheinung des vollkommenen Umbaus der Primärformation zog unsere besondere Aufmerksamkeit auf sich. Sie läßt sich z. B. sehr schön bei den Metamorphosen II^4 und V^7 verfolgen[1]), und es zeigte sich alsbald, daß diese Umformung in vielen Fällen sichtbar gar nicht zwischen den festen, krystallisierten Phasen, sondern durch Vermittlung einer isotropen Flüssigkeit vor sich geht. Woher die flüssige Phase stammt und welcher Natur sie ist, kann nur vermutet werden, sicher ist aber, daß sie sich in feinster Verteilung, submikroskopisch, in den Rissen und Spalten befindet, die jeden, auch den anscheinend klarsten Krystall durchsetzen. Es kommt nun nur auf die Krystallnatur der wachsenden Phase an, ob die einzelnen Flüssigkeitselemente bei der Umwandlung vor der Front gesammelt und so allmählich sichtbar, oder ob sie von der wachsenden Phase einzeln verschluckt werden.

Daß bei der Erstarrung einer p'-Methylchalkon-Schmelze zum krystallinen, festen Produkt nicht immer die gesamte Schmelze fest wird, ließ sich oft verfolgen. Erzeugt man die in sehr feinen Nadeln wachsende γ-Form und richtet es so ein, daß sich ein Nadelbüschel nach einer Ecke des Objektträgers hin auswächst, in der die Schichtdicke häufig besonders gering ist, so bleibt die Krystallisation oft vor der völligen Erstarrung der Schmelze stehen, d. h. zwischen den einzelnen Nadeln bleibt eine u. U. recht beträchtliche Flüssigkeitsmenge übrig. Manchmal erreichen die Nadelspitzen gar nicht einmal die Kante des Deckglases. In dieser Flüssigkeit vermag, wie man durch Impfen feststellen kann, auch α nur sehr beschränkt zu wachsen. Läßt man aber von vornherein in demselben Präparat irgendeine andere Modifikation wachsen, so sieht man von dieser „Restschmelze", wie wir sie nennen möchten, nichts. Man muß sie natürlich bis auf weiteres für die Lösung einer Fremd-

[1]) Um eine kurze und eindeutige Bezeichnung für jede der 21 Hauptmetamorphosen zu haben, geben wir z. B. dem Vorgang: „II zehrt IV auf" das Symbol II^4.

Digitized by Google

substanz halten. Aber daß es sich dabei nicht um eine grobe Verunreinigung handelt, dafür bürgen nach unseren Erfahrungen zwei Beobachtungen. Die Erscheinung tritt — natürlich — oft bei besonders unreinen Präparaten auf. Man kann sie künstlich durch Beimengung einer Spur p-Xylol oder Acetophenon hervorrufen und steigern, aber sie tritt auch bei Präparaten von sehr hohem Reinheitsgrad auf, und sie läßt sich durch hohes, zu gelinder Zersetzung der Schmelze führendes Erhitzen nicht willkürlich hervorrufen. Noch wichtiger ist vielleicht die andere Beobachtung, daß bestimmte Präparate, die das Phänomen besonders ausgeprägt zeigten, im Laufe der Zeit diese Fähigkeit allmählich verlieren.

Wir denken zunächst an die Anwesenheit eines labilen Stereomeren, das sich unter unbekannten Umständen in Spuren bildet und beim Lagern wieder umwandelt. Die Erscheinung findet sich am deutlichsten bei den Metamorphosen II^4, II^5 und V^7, die meistens zu einem Neubau der Grundformation führen. Sie erklärt natürlich ohne weiteres den auffallenden Mechanismus der Metamorphosen — sie findet sich wieder bei der Umwandlung des 63-Äthoxychalkons in das 78-Isomere[1]), die ebenfalls stets mit einem völligen Umbau der metastabilen Phase verbunden ist. Es liegt danach der Verdacht sehr nahe, daß *alle* Umwandlungsprozesse der p'-Methylchalkonformen gar keine Umwandlungen im festen Zustande sind. Es gibt kein Mittel, die Spuren von öligen Verunreinigungen zu erkennen, die dafür ausreichen würden. Wichtig ist es, daß die oben aufgeführten Metamorphosen meistens auch dann unter völliger Zerstörung der Grundmasse verlaufen, wenn, wie häufig, keine Spur von Restschmelze *sichtbar* wird. Es ist denkbar, daß die zur Umwandlung nötigen Flüssigkeitsmengen u. U. unterhalb der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen. Wie weit diese Anschauung sich für andere polymorphe Umwandlungen glaubhaft machen läßt, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

[1]) B. 62, 573 (1929).

Digitized by Google

Diese Erscheinung scheint in einem gewissen Zusammenhang mit einer anderen zu stehen, die schon früher, z. B. von Schaum[1]) beobachtet worden ist: Die Umwandlungen polymorpher Modifikationen kommen nämlich häufig völlig zum Stillstand. Beim p'-Methylchalkon sind es typisch die folgenden: I^4, II^4, III^4 und I^7. Wir beobachten seit 10 Monaten zwei keimfrei abgeschlossene Metamorphosen III^4, die in den ersten Wochen mit ziemlich konstanter Geschwindigkeit fortliefen und dann völlig stagnierten. Für I^4 ist es charakteristisch, daß die Umwandlungsfront oft ganz kurz vor der Deckglaskante stecken bleibt. Dasselbe ist auch oft bei II^4 der Fall. Stellt man sich vor, daß das Vehikel der Umwandlung eine in capillaren Spalten der Grundmasse befindliche Restschmelze ist, die ständig auf die Umwandlungsfront zu aufgesaugt, dort aber in die aufzehrende Formation zum größeren Teil eingebaut wird, so hat man eine sehr plausible Erklärung darin, daß die letzten Anteile der Grundmasse in der Nähe der Deckglaskante an der Restschmelze verarmen. —

Wie relativ beträchtlich diese Flüssigkeitsmengen sind, zeigt sich gelegentlich in schwer zu erklärender Art bei den Metamorphosen II^4 und V^7. Es kommt dabei manchmal vor, daß ein kleines Stück von IV bzw. VII von schräg aufeinander zu wachsenden Krystallen der Formen II oder V eingeschlossen wird, bevor es umgewandelt ist. Solche, meist dreieckige *Enklaven* werden dann anschließend nicht selten geradezu verflüssigt, ohne daß die umwandelnde Form erheblich weiter in die Restschmelze hineinwächst, die Masse der verbleibenden Flüssigkeit ist erstaunlich groß, oft beträgt sie mehr als die Hälfte der ursprünglich krystallinen Phase.

Es mag, um jedem Einwand an der Realität des Phänomens zu begegnen, erwähnt werden, daß häufig genug *Gasbläschen*, die in der Ansgangsschmelze staken und beim Erstarren eingeschlossen, oder auch solche, die beim Erstarren aus der gashaltigen Schmelze ausgeschieden wurden, in die

[1]) A. **462**, 208 (1928).

Digitized by Google

Restschmelze gelangen, und diese dann einwandfrei als solche charakterisieren.

Nach einer neueren Beobachtung des einen von uns an einem anderen, aber verwandten Material (63-Form des β-Äthoxy-chalkons[1]) ist sehr damit zu rechnen, daß der Krystallisationsmechanismus der Schmelze in seinen letzten Feinheiten sogar von dem Licht der Mikroskopierlampe beeinflußt wird. Das ist bei den p'-Methylchalkonformen zwar nicht ausdrücklich festgestellt, jedoch auch nicht ausgeschlossen.

Periodische Regelmäßigkeiten im System der polymorphen Modifikationen.

Wir wenden uns nach diesen vorbereitenden Mitteilungen zur Diskussion des auf S. 230 angegebenen Systems.

Die erste, deutlich ins Auge fallende Regelmäßigkeit daran ist *die periodische Gruppierung der Schmelzpunkte.* Wir unterscheiden drei Schmelzpunktsebenen: 74,5°, dann folgt ein Zwischenraum von etwa 8°, darauf kurz nacheinander 56,5°, 55,5°, 54,5°, dann wieder eine Temperaturlücke, diesmal von etwa 6° und nun wieder eng beieinander 48, 46, 44,5°.

Je weiter wir uns der unteren Stabilitätsgrenze nähern, um so komplizierter werden die Phänomene: Auf der zweiten Schmelzpunktsebene ist eines der drei Glieder, III, auf der dritten sind zwei, VI und VII, komplex.

Merkwürdig sind die Beziehungen zwischen den untereinanderstehenden Gliedern II und V, III und VI, IV und VII. Diese sechs metastabilen Formen erscheinen danach in der eklatantesten Art paarweise miteinander verwandt.

1. Zunächst sind II und V in ihrem *Krystallhabitus* einander so auffallend ähnlich, daß V bei seinem ersten Auftreten und noch beim zweiten zuerst für II gehalten wurde. Erst lange Übung im Erkennen der Polarisationstöne und der Feinheiten des Erstarrungsmechanismus' läßt sie mit Sicherheit auf den ersten Blick voneinander unterscheiden, sie wachsen bei Zimmertemperatur besonders großflächig. Schließlich wurde gefunden, daß im Inneren einer V-Formation, wenn sie nicht etwa ganz besonders hartnäckige β-(III)-Kerne von vornherein enthält, niemals eine andere als die Form II spontan erscheint, I oder IV treten *darin* unter keinen Umständen auf. Das Phänomen wird erst im Zusammenhang mit den völlig parallelen, aber jederzeit reproduzierbaren Erscheinungen bei V und VI in seiner Bedeutung klar.

[1]) B. 62, 568 (1929).

Digitized by Google

2. Die Glieder III und VI sind ebenfalls eng verwandt. Auch sie stehen sich im Erstarrungsmechanismus besonders nahe. Bei beiden ist das Erstarrungsprodukt aus mindestens zwei verschiedenen Elementen aufgebaut: aus feinen, wirr durcheinander liegenden Nadeln, und größeren undeutlich begrenzten, einheitlich auslöschenden Flächen. Da beide Elemente durcheinander wachsen, ist der Erstarrungsvorgang sehr schwer zu beschreiben: bei Zimmertemperatur sind zwischen beiden zwar deutliche Unterschiede zu bemerken, doch gibt es für beide Formen je eine über Zimmerwärme gelegene Temperatur, bei der die beiden Krystallisationsvorgänge einander zum Verwechseln ähnlich sind, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Präparate partiell aufschmilzt und das Weiterwachsen während des Abkühlens unter dem Mikroskop verfolgt. — Daß zu *beiden* je eine Unterform gehört, war bereits erwähnt. Besonders schlagend aber ist das Verhalten der aus der Schmelze wachsenden Form VI beim Abkühlen: bei etwa 5° *geht* nämlich an der ganzen Front *unweigerlich* VI *in* III *über*.

3. Die beiden Formen IV und VII sind die *weichsten* unter allen sieben. Diese Behauptung könnte gewagt erscheinen, da sie auf einer rein gefühlsmäßigen Feststellung beruht, sie ist indessen auch von dritten Beobachtern völlig bestätigt worden und zeigt sich am deutlichsten bei der Entnahme von Impfmaterial von den Deckglaskanten mit dem Platindraht. Das Muskelgefühl der Hand wäre feiner, um noch geringere Härteunterschiede wahrzunehmen. Beide Formen sind völlig durchsichtig, sie bilden, wenn sie von einem einzigen Kern angeregt werden, regelmäßige Sphärolithe. Oft genug geht der Sphärolith-Bildung in beiden Fällen, bei VII sogar fast ausnahmslos, das *Garben*stadium[1]) voran, das sich bei keiner der anderen 5 Formen auch nur angedeutet findet. Bei IV erzeugt die Garbe, die nur im allerersten Beginn zu sehen ist, infolge einer merkwürdigen Krümmung der innersten Krystallindividuen sehr schnell den Sphärolithen, bei VII bleibt sie öfters lange bestehen. Bei der Form IV sind die Radialfasern so eng miteinander verwachsen bzw. so fein aneinandergefügt, daß man oft im durchfallenden Licht keinerlei Struktur wahrnehmen kann, sondern ein Glas vor sich zu haben glaubt. Im polarisierten Licht sieht man Auslöschungskreuz und Wachstumrichtung bei himmelblau, rosa und grünlichen Tönen sofort.

Die Form VII zeigt, bei Zimmertemperatur gewachsen, deutliche Radialstruktur, da die Nadeln relativ breit und deutlich voneinander abgesetzt sind. Wächst IV bei höherer Temperatur, so werden auch hier die Nadeln breiter und sind nicht mehr miteinander verschmolzen.

Genau wie V in II, wie VI in III, geht VII sehr oft in IV über.

---

[1]) Vgl. dazu B. Popoff, Tschermaks Mineralogische u. Petrographische Mitteilungen XXIII, 153 (1904); Centralblatt f. Mineralogie usw. A, 362 (1926).

Digitized by Google

Oft schon nach 15—30 Minuten erscheint im Innern der VII-Formation noch während das Wechselspiel der Untermetamorphosen nicht beendet ist, an einer oder mehreren Stellen die Modifikation IV mit ihren typischen Polarisationsfarben und breitet sich mehr oder weniger rasch aus. Bei mäßiger Abkühlung zeigen sich in VII innerhalb einer Minute, oft schneller, zahlreiche IV-Kerne. Man könnte dabei an eine Druckwirkung denken (vgl. S. 227); es ist dann aber nicht einzusehen, warum niemals auf diese Weise beim Abkühlen die Form IV aus V oder VI entsteht. Hat man Präparate, die V oder VI neben VII enthalten, so taucht IV ausnahmslose nur in der VII-Formation auf. Auch genügt es, die γ-Nadeln ganz kurze Zeit nach der Entstehung abzukühlen, zu einer Zeit also, wo Schmelz-enklaven noch gar nicht vorhanden sind.

4. Schließlich ist auch die stabile α-Form (I) in gar nicht zu verkennender Weise mit einer der metastabilen Formen der im System direkt darunter stehenden Modifikation IV genetisch verknüpft. Während sie aus sorgfältig aufgeschmolzenen Präparaten niemals spontan im Innern der Schmelze erscheint, tritt sie in der festen IV-Formation — und nur in dieser — zwar nur gelegentlich, aber doch so oft freiwillig auf, daß ein Zufall für ausgeschlossen gelten muß, sie verdient ihre Stellung im System also nicht nur aus formalen, sondern auch aus inneren Gründen.

Es wurde oben erwähnt, daß es formal möglich ist, alle 13 Formen in ein erweitertes „aufgelöstes“ System einzuordnen, das folgendermaßen aussehen würde:

			I
II	III (U.F.)	III (H.F.)	IV
V	VI (U.F.)	VI (H.F.)	VII_1
VII_2	VII_3	VII_4	VII_5 (H.F.)

(U.F.: Unterform; H.F.: Hauptform; VII_1—VII_5 vgl. den Versuchsteil).

Daß diese Anordnung formal so zwanglos entsteht, ist überraschend, doch bleiben noch weitere Untersuchungen über die Unterformen abzuwarten. Bei den Versuchen zur direkten Gewinnung von V und VI sind Beobachtungen gemacht worden, die es möglich erscheinen lassen, daß diese Formen zu bestimmten Unterformen von VII in näherer Beziehung stehen.

Sehr schwierig ist die *Nomenklaturfrage* zu lösen. In der vorliegenden Arbeit sind die alten Bezeichnungen α, β, γ gelegentlich weiter benutzt worden, was deshalb nicht unzweckmäßig erschien, weil α die stabilste, γ die allerunstabilste und β die am hartnäckigsten auftretende Modifikation ist. Es soll vorläufig an der Nummerierung nach Haupt- und Unterformen nichts geändert werden, bis die entsprechenden *Poly-*

Digitized by Google

morphen-Systeme anderer Chalkone genau untersucht sind. Es ist z. B. schon jetzt völlig sicher, daß die *stabile Modifikation* des einfachen Chalkons *nicht* das korrespondierende Glied einer der 7 Hauptformen ist, sondern daß sie einer *unbekannten* p'-Methyl-chalkonform entspricht, die bei etwa 80° schmelzen müßte und, wenn sie existenzfähig wäre, noch stabiler sein könnte als I, jedenfalls aber im System höher als I zu stehen käme.

Für die *genetisch miteinander* verknüpften, in einer Vertikalkolumne stehenden Glieder eines *Polymorphen-Systems* (z. B. VII, IV und I) möchten wir die Bezeichnung: *variante Glieder* (entsprechend *korrespondierenden Gliedern* einer *Polymorphen-Familie*[1]) vorschlagen, *nicht variante* könnten dann *divergente Glieder* heißen.

Wenn hier auf den *Erstarrungsmechanismus* der unterkühlten Schmelze ein besonders großer Wert gelegt wird, so geschieht das mit vollem Bewußtsein. Der eine von uns besaß[2]) vor mehreren Jahren die Form III (β) in einigen schön ausgebildeten Exemplaren, die der damals nach Monaten ungestörten Experimentierens spontan einsetzenden Umwandlung I[3] entgangen waren. Die krystallographische Untersuchung zeigte, daß der voll ausgebildete Krystall der β-Form dem vor Jahrzehnten gemessenen der α-Form so ähnlich ist, daß der Mineraloge ebenso wie der Chemiker zunächst enttäuscht waren.

Der *Erstarrungsvorgang* der Schmelze und die *Optik*[3]) gehören zu den empfindlichsten aller Kriterien für *Feinbauunterschiede*, und da der Aufbau der Schmelze der Schlüssel zum vollkommenen Verständnis der Polymorphieerscheinungen sein wird, ist ein Vorgang, der vielleicht unmittelbarer als jeder andere vom Zustand der Flüssigkeit Auskunft geben kann, die *Erstarrung*, besonders wichtig.

Daß der Erstarrungsmechanismus bei Zimmertemperatur studiert wurde, entspricht dem naheliegenden Wunsch, vorläufig möglichst einfache Arbeitsbedingungen zu haben. Selbstverständlich wurden Versuche gemacht, um den Einfluß der Temperatur auf den Krystallisationscharakter kennen zu lernen: es ist leicht einzusehen, daß je näher die Erstarrungstemperatur dem Schmelzpunkt rückt, man bei sinkender Erstarrungsgeschwindigkeit um so regelmäßigere Krystall*individuen* erhält, und daß damit manches Charakteristische am *Mechanismus* zum Verschwinden gebracht wird, manches wiederum klarer hervortritt; ganz unabhängig von der Temperatur aber sind die unverwechselbaren Polarisationstöne, die sich von der höchsten bis zur tiefsten Temperatur, bei denen überhaupt die feste Phase wächst, völlig gleich bleiben. Ein weiteres Eingehen auf diese Beobachtungen, das die Illustration durch hunderte von im Laufe der Zeit gesammelten, z. T. farbigen Mikrophotogrammen verlangen würde, ist hier leider unmöglich.

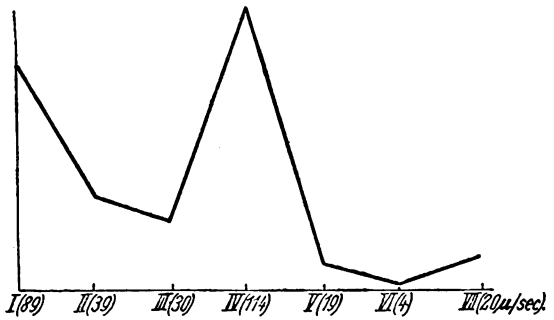
---

[1]) B. 62 , 563 (1929). [2]) B. 57, 413 (1924), vgl. 1. S. 58.
[3]) S. Rösch, Z. Kr. 65, 680 (1927).

Digitized by Google

Nachdem die periodischen Regelmäßigkeiten des Siebenersystems in aller Kürze besprochen sind, berichten wir noch von Versuchen, die der eine von uns (Weygand) im Anschluß daran über die *Krystallisationsgeschwindigkeiten* der 7 Hauptformen und über die *Geschwindigkeiten* der 21 dazugehörigen *direkten Metamorphosen* angestellt hat.

Die Messung der Krystallisationsgeschwindigkeiten macht keinen Anspruch auf äußerste Exaktheit. Sie wurde in einem temperaturkonstanten Raum bei 18—20° ausgeführt, und zwar mit dem Okularmikrometer an einem und demselben gewöhnlichen Deckglaspräparat, das natürlich vorher durch stundenlanges Erwärmen von β-Keimstellen nach Möglichkeit gesäubert werden mußte. Über die Reproduzierbarkeit der auf diesem Wege gefundenen Werte finden sich Angaben bei K. Schaum und W. Röhrig.[1]) Die folgenden Zahlen sind — was die Vergleichbarkeit anlangt — auf mindestens 10 Proc. definiert: sie beziehen sich indessen nur auf die „gealterte" Schmelze. Soweit dies festzustellen ist (denn in frischen Schmelzen lassen sich wegen der in kürzester Zeit auftretenden III- (β-) Krystallisationen die weniger stabilen Formen nur schwierig beobachten), hat das „Altern" einen merklichen Einfluß nur auf die Krystallisationsgeschwindigkeit dieser Modifikation, die übrigens von allen sieben am schlechtesten definiert ist: Die Front besteht aus einem Geflecht von regellos durcheinander wachsenden Elementen, aus dem häufig mit fast doppelter Geschwindig-



Graphische Darstellung der Krystallisationsgeschwindigkeiten aus der Schmelze bei 18—20°.

keit feinste Spieße herausschießen, bald auf die Schmelze als neue Krystallisationszentren für die Ausbildung der gewöhnlichen, regellosen Front wirken, und dadurch natürlich diese schneller vorantreiben, als

[1]) Z. a. Ch. **132**, 77 (1923).

Digitized by Google

ihr eigentlich zukommt. Je älter die Schmelze wird, um so regelmäßiger wird die Wachstumsgeschwindigkeit, die Spieße treten dann nicht mehr störend auf, und schließlich stellt sich ein *rhythmisches* Wachstum von besonderer Regelmäßigkeit ein. Man kann in diesen Veränderungen natürlich die Wirkung beginnender Zersetzung erblicken. Allerdings ist schwer einzusehen, warum diese Wirkung dann nur bei einer unter sieben Krystallformationen sich bemerkbar macht. Der eine von uns möchte darin eher ein Anzeichen für die komplexe Natur zunächst der Schmelzen erblicken — von einer nachweisbaren Zersetzung ist bei diesen Versuchen keine Rede — und diese und andere Beobachtungen, die in dieselbe Richtung deuten, später erörtern.

Die obige graphische Darstellung zeigt wiederum genau die gleiche *Periodizität*, die sich im *System* ausdrückt: Absinken von einem Maximum bei I bis zu III, Wiederholung dieses Verlaufs von IV bis zu VI und schließlich ein letztes Ansteigen zu VII.

Das Ergebnis der Krystallisationsgeschwindigkeitsmessung ermutigte zu dem Versuch, solche Regelmäßigkeiten auch bei den Umwandlungsgeschwindigkeiten aufzusuchen. Allerdings war nicht daran zu denken, daß hier eine entfernt vergleichbare Genauigkeit zu erreichen sein würde. Allein, schon ein nur größenordnungsmäßiges Erfassen der Geschwindigkeiten wäre immerhin bereits ein Gewinn gewesen. In Wahrheit aber ließ sich das Fortschreiten fast aller Umwandlungen, wenn einige äußere Bedingungen konstant gehalten wurden, nicht nur in einem und demselben, sondern sogar von Präparat zu Präparat wechselnd, mit Material ähnlicher Vorgeschichte so erstaunlich gut reproduzieren, daß die Abweichungen manchmal kaum 20 Proc., oft noch weniger, und in den verzweifeltsten Fällen nicht mehr als 100 Proc. betrugen.

Um das Folgende in möglichster Kürze klar zu machen, mag hier angegeben werden, in welcher Erwartung diese Bestimmungen angestellt wurden. Wenn die Annahme, daß die Umwandlungsvorgänge sich gar nicht zwischen den festen Phasen, sondern unter Vermittlung einer „Restschmelze" vollzögen, richtig wäre, so sollte die Umwandlungsgeschwindigkeit (U.-G.) eine Funktion der Krystallisationsgeschwindigkeiten der beiden beteiligten Formen sein,

Digitized by Google

genauer natürlich eine Funktion der *Krystallisationsgeschwindigkeit* (K.-G.) der *Umwandelnden* und der *Auflösungsgeschwindigkeit* (A.-G.) der *Aufgezehrten.* Da es indessen vorläufig keinerlei Mittel gibt, diese Auflösungsgeschwindigkeit zu bestimmen, so bleibt nichts übrig, als an ihrer Stelle die K.-G. der aufgezehrten Form mit ihrem reziproken Wert einzusetzen.

Der einfachste mögliche Ansatz lautet: Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist der K.-G. der umwandelnden und der A.-G. der aufgezehrten direkt, bzw. der K.-G. der aufgezehrten umgekehrt proportional. An eine zahlenmäßige Übereinstimmung war natürlich nicht zu denken, da der Proportionalitätsfaktor, der u. a. von den Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Molekülarten bestimmt werden sollte, völlig unzugänglich ist. Erwartet werden konnte aber folgendes: Sind drei Formen gegeben, (a› b› c; › heißt: stabiler als), dazu die drei K.-G., z. B. 94, 42 und 32 (μ/sec), so sollte die Metamorphose c → b langsamer verlaufen als c → a; wären aber die K.-G. z. B. 94, 32 und 120, dann *könnte* c → b schneller laufen als c → a, obgleich der Unterschied der Energieniveaus von b und c kleiner ist, als der von a und c. Dieses Postulat soll die K.G.–U.G.-Regel genannt werden.

Die in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen können nur einen orientierenden Überblick geben. Unmittelbar nach dem Aufeinandertreffen der beiden verschieden stabilen Phasen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit meistens sehr groß wahrscheinlich deshalb, weil die weniger beständige (und ja fast immer niedriger schmelzende) Form noch verhältnismäßig viel „Restschmelze" enthält; nach dem Absinken der Geschwindigkeit auf das normale Maß läuft die Umwandlung dann längere Zeit ziemlich gleichmäßig fort um schließlich wieder noch langsamer zu werden oder ganz einzuschlafen. Die gegebenen Zahlen beziehen sich auf die Frist des *gleichmäßigen Fortschreitens.* Beide beteiligten Modifikationen sind stets bei der gleichen Temperatur (20°) gewachsen, bei der dann die Umwandlung gemessen wurde. Anstatt der Werte μ/sec sind in der Tabelle die *Zeiten* in Minuten eingesetzt,

Digitized by Google

die die Umwandlungsfronten brauchen, um *gleiche Strecken* (je 1,6 mm) zurückzulegen, da diese Darstellungsform anschaulicher ist:

I^7 8	I^6 5	I^5 50	I^4 25	I^3 10	I^2 25
II^7 18	II^6 25	II^5 400	II^4 800	II^3 200	
III^7 35	III^6 40	III^5 400	III^4 4000		
IV^7 15	IV^6 50	IV^5 1000			
IV^7 5	VI^5 80				
IV^7 1000					

(Die Geschwindigkeiten der 21 Metamorphosen bei 20° in Minuten pro 1,6 mm.)

Bei Betrachtung der vordersten Vertikal- und der obersten Horizontalreihe zeigt sich auf den ersten Blick, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten ganz offensichtlich in keinem einfachen Zusammenhang mit der Stellung im System stehen: ob die einzelnen Formen miteinander „verwandt" sind oder nicht, spielt keine ausschlaggebende Rolle, ob sie benachbart oder durch viele Zwischenglieder getrennt sind, ebensowenig.

Stellt man für diese beiden Reihen Rechnungen an, wie sie oben angedeutet sind, so ergibt sich das Folgende: Im ersten Falle folgen die Metamorphosengeschwindigkeiten I^7, II^7, III^7, IV^7 und VI^7 qualitativ der K.-G.—U.-G. Regel.

Digitized by Google

Nur V^7 macht eine Ausnahme. Im zweiten Falle folgen I^7, I^6, I^4, I^3 und I^2 der Regel und nur I^5 weicht davon ab.[1]) Bei den beiden Ausnahmen ist jedesmal der eine Partner die Modifikation V, die im System neben dem höher schmelzenden aber weniger stabilen VI, also an sich auf exponierter Stelle steht. Mehr hätte sich vorläufig wohl kaum erwarten lassen. —

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß sich bei Betrachtung der Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten von I und VI ein Kuriosum ergibt: Die Metamorphose I^6 verläuft mit einer Geschwindigkeit von $5.3\,\mu$/sec, während die Krystallisationsgeschwindigkeit von VI nur $4\,\mu$/sec also etwa 20 Proc. weniger beträgt. Es müßte also bei einer in der festen, noch mit der Schmelze in Berührung stehenden VI-Formation einsetzenden Umwandlung I^6, falls die Entfernung der VI-Front vom Ende der flüssigen Phase nicht größer ist, als ihre Entfernung vom Umwandlungszentrum, die Modifikation I die Wachstumfront von V überholen und in die Schmelze hinein durchbrechen.

Der Versuch bestätigt diese Folgerung: impft man eine Deckglaskante zunächst mit VI an und dann, nachdem VI einige Millimeter gewachsen ist, den selben, nun erstarrten Rand mit I, so tritt das oben geschilderte Phänomen tatsächlich ein. Das Zutrauen zu der Reproduzierbarkeit der U.-G.-Messungen wird dadurch bestärkt.

Überblickt man das Vorstehende, das nur einen Teil des gesamten Beobachtungsmaterials bildet, so läßt sich das Resultat folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Polymorphieerscheinungen der organischen Substanz sind sehr viel mannigfaltiger, als man bisher wußte. Daß dies nicht nur für das p'-*Methylchalkon* gilt, hat der eine von uns für andere Chalkone bereits früher gezeigt. Es ist anzunehmen, daß man bei sorgfältigem Studium auch bei anderen Verbindungstypen ähnliches finden wird.

2. Die polymorphen Modifikationen des p'-Methylchalkons

[1]) Von einer graphischen Darstellung wird hier abgesehen, da die Zahlen mit feineren Hilfsmitteln neu festgestellt werden sollen.

Digitized by Google

sind keine zufälligen Bildungen. Sie sind vielmehr sowohl formal als genetisch durch deutliche periodische Beziehungen regelmäßig miteinander verknüpft, die ihren Ausdruck in einem *natürlichem System* finden.

3. Es kann nicht mehr zweifelhaft sein, daß der Polymorphismus organischer Substanzen unter allen Umständen auch eine Angelegenheit des Molekülbaus ist. Die früher — auch vom einen von uns — oft in den Vordergrund gestellte Frage, ob *Polymorphismus* und *Isomerie* wesensfremd oder wesensähnlich sind, ist dahin zu beantworten, daß zwischen beiden Begriffen nirgends eine scharfe Grenze gezogen werden kann[1]), was in einer folgenden Arbeit zur Evidenz gebracht werden wird. Doch verliert diese Frage nun etwas an ihrer grundsätzlichen Bedeutung, denn nicht nur mehr bei solchen („krypto-isomeren" oder „chemisch-polymorphen") Modifikationen, deren Individualität in isotropen Zuständen glaubhaft gemacht werden konnte, sondern ganz allgemein bei allen überhaupt existenzfähigen, können Eigenschaften aufgefunden werden, die ein selbständiges Interesse beanspruchen.

Die Befürchtung, daß es unübersehbare Schwierigkeiten mit sich bringen würde, wenn man den ganzen Polymorphismus in die Systematik der organischen Chemie übernähme, ist nicht mehr begründet. Im besonderen wird in Kürze gezeigt werden, daß das p'-*Methylchalkon-System* eine *allgemeine Bedeutung* für eine große Anzahl von Chalkonderivaten hat, und daß man mit Hilfe der vom einen von uns[2]) kürzlich vorgeschlagenen Begriffe der *polymorphen Serie* bzw. des *Polymorphensystems* und der *korrespondierenden Formen* imstande ist, Probleme des Molekül-feinbaus zu behandeln, die bis jetzt ganz unzugänglich waren.

Es erscheint verlockend, auf Grund der dargelegten Ergebnisse Hypothesen über den vermutlichen Molekül-feinbau der p'-Methylchalkone aufzustellen. Ganz deutlich ist es, daß zwei Einflüsse maßgebend sind: Der eine drückt sich in der dreifachen Horizontalschichtung aus, der andere in

[1]) Vgl. Schaum, A. 462, 194 (1928). [2]) B. 62, 563 (1929).

Digitized by Google

der dreifachen Vertikalgliederung. Vielleicht ist der erste so geartet, daß er die Molekularsymmetrie weniger berührt als der andere, vielleicht handelt es sich bei den untereinander stehenden Formen um sehr ähnliche Atomgruppierungen bei verschiedenem Gitter, bei den nebeneinander stehenden um merklich verschiedene Moleküle, — es kann aber auch gerade umkehrt sein. — Da die Aussicht besteht, das Tatsachenmaterial sehr bald bedeutend zu erweitern, stellt der eine von uns alle speziellen theoretischen Erörterungen vorläufig noch zurück; nur das eine mag bemerkt werden: der *Polymorphismus der Chalkone* ist, was C. Weygand und A. Mathes[1]) vor mehreren Jahren grundsätzlich bereits folgern zu müssen glaubten, aller Wahrscheinlichkeit nach ein *Benzolproblem.*

Der Justus Liebig-Gesellschaft danken wir herzlich für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche.

Im folgenden versuchen wir, unsere Erfahrungen bei der *Herstellung* und *Behandlung* von Deckglaspräparaten polymorpher Formen an den wichtigsten Beispielen zu schildern. Daß man mit Deckglaspräparaten unter allen Umständen weiter kommt, als mit irgendwelchen anderen möglichen Aggregaten (offenen Tropfen, Schmelzpunktscapillaren usw.) ließ sich nach den von K. Schaum und Mitarbeitern bekannt gegebenen Erfahrungen voraussehen. Wir arbeiteten mit Deckgläschen von 18 × 18 oder höchstens 18 × 27 mm Kantenlänge; über diese Maße hinaus oder darunter zu gehen, scheint uns nicht zweckmäßig. Die Fläche ist groß genug, um bei der mäßigen Wärmeleitfähigkeit des Glases an bestimmten Stellen kräftige lokale Temperatursteigerungen zu erlauben, ohne daß der Rest der Schmelze oder der Krystallformationen erheblich über Zimmertemperatur kommt, sie ist klein genug, um sie bei 20—50facher Vergrößerung unter einem Mikroskop in

[1]) A. **449**, 57 (1926).

Digitized by Google

wenigen Sekunden absuchen zu können, was beides für die speziellen Zwecke dieser Arbeit unbedingt erforderlich war.

Die im einzelnen ziemlich unkomplizierte, eigentlich nur aus wenigen Handgriffen bestehende Methode ist eine vorläufige. Wir geben hier keine Beschreibung einer noch in der Entwicklung begriffenen Spezialarbeitsmethode für das Operieren mit labilen Formen in Schmelze und Lösung, über die der eine von uns (Weygand) später berichten wird.

Alle hier beschriebenen Operationen sind ohne Heizmikroskop auszuführen, was uns wegen der Möglichkeit, solche Untersuchungen bei jeder sich bietenden Gelegenheit in jedem Laboratorium anstellen zu können, nicht gleichgültig erschien.

Will man ein Deckglaspräparat von einem der metastabilen p'-Methylchalkone herstellen, so wird man häufig das Auftreten anderer Formen beobachten, bevor die ganze Schmelze nach dem Animpfen mit der gewünschten Modifikation zu dieser erstarrt ist. Das war namentlich bei dem viele Monate langen Suchen nach den 10 neuen Formen der Fall. Macht man die Schmelze durch hohes Erhitzen keimfrei, so vernichtet man damit natürlich auch die Keime etwa noch unbekannter Formen. Der Hauptkunstgriff, der, so naheliegend er ist, noch niemals angewendet zu sein scheint, besteht darin, entweder direkt unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung oder bei Betrachtung mit der Lupe (ganz vorzüglich bewährte sich zuletzt eine *Lupen*brille[1]), die binokulares Sehen gestattet) die störenden Keime unerwünschter Formen gleich im Entstehen durch partielles Aufschmelzen mit einem bis zum Erweichen erhitzten Glasstab-ende auszurotten. Entweder handelt es sich darum, neu auftretende Formen „an den Rand zu locken", d. h. ihnen den Weg zum nächstgelegenen Deckglasrand frei zu halten, um dann von dort Impfmaterial für eine „Fortzüchtung" in stets bereit gehaltenen, keimfrei gemachten Schmelzen entnehmen zu können, oder es handelt sich darum, in nicht

[1]) Emil Busch A.-G., Rathenow.

Digitized by Google

gealterten Schmelzen bestimmte Kombinationen von Formen herzustellen.

Einmal keimfrei gemachte Präparate kann man dadurch „konservieren", daß man sie am besten zur Form V erstarren läßt, die sich im Dunklen oft monatelang hält. Wir legen die Präparate einfach einzeln in Zigarrettenschachteln, deren Boden mit schwarzem Glanzpapier beklebt ist: man sieht dann sofort beim Öffnen fast jede etwa eingetretene Veränderung, ohne das Präparat herausnehmen zu müssen.

Daß die stabile I (α)-Form sich auch im Dunklen zu polymerisieren scheint, wurde schon erwähnt. Ebenso ist es mit IV und VI, in erhöhtem Maße mit III und VII, II und vor allem V scheinen für die Neubildung von Keimen die geringste Neigung zu haben. Versuche über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der Gasatmosphäre sind im Gange.

Es ist zwecklos, die Präparäte anders als mit den Fingern (natürlich an den Objektträgerkanten) anzufassen. — Präparate, die etwa 14 Tage lang stabil geblieben sind, pflegen sich dann häufig fast unbegrenzt zu halten. Es wäre aber ein Fehler, nach Monaten davon ohne weiteres Impfmaterial mit dem Platindraht vom Rande zu entnehmen, denn der bloßliegende Teil der Substanz ist oft mit Staubteilchen stabilerer Formen lose bedeckt, die beim Kratzen mit dem Impfstift erst in wirksamen Kontakt mit der darunter liegenden Phase gelangen. Bevor man mit solchen Präparaten wieder arbeitet, schmilzt man daher die *Ränder* mit dem heißen Glasstab von unten her schnell nacheinander auf, wobei man nicht zögern soll, den größeren Teil der metastabilen Form vorläufig zu vernichten; kommt eine schnell wachsende stabilere, höher schmelzende Form einmal zum Wachsen in der *Schmelze*, so hat man meistens große Schwierigkeiten sie wieder auszurotten.

Als Beispiel für die Gewinnung von labilen, polymorphen Formen aus dem Schmelzfluß beschreiben wir etwas eingehender die

Digitized by Google

Darstellung der Modifikation VI.

a) Auf *direktem* Wege, aus der reinen p'-Methylchalkonschmelze. Nach langen Vorversuchen zeigte es sich, daß man am besten und schnellsten, von beliebigem p'-Methylchalkonmaterial ausgehend, folgendermaßen zum Ziel kommt: Man krystallisiert aus Äthylalkohol um, bringt das Krystallpulver in einen Vakuumkolben und erhitzt darin unter Ausschluß von hellem Tageslicht bei angelegtem Vakuum (15 mm) zwei Stunden auf 200° (gemessen im Metallbad), dann destilliert[1]) man über, fängt die Mittelfraktion (3/4 der Gesamtmenge) gesondert auf und krystallisiert bei gedämpftem Kunstlicht noch einmal aus nicht gar zu wenig *Benzol* um. Je etwa 20 mg des so vorbehandelten Produkts werden auf einem ganz sauberen Objektträger zum Tropfen aufgeschmolzen, mit dem Deckglas (18 × 18 mm) bedeckt und danach noch 4 Stunden im Thermostaten auf 130—140° erhitzt. — Unter fünf Proben findet man meistens drei oder vier, die dann beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zunächst (etwa 10 Min.) völlig keimfrei bleiben. Ein solches Präparat bedeckt man auf der Unterseite mit einem kurzen Filtrierpapierstreifen (etwa 20 × 50 mm), durchfeuchtet diesen reichlich mit Äther, den man freiwillig verdunsten läßt, und wiederholt die Operation noch einmal. Das Deckglas ist jetzt mit Tau bedeckt, man beobachtet bei geringer Vergrößerung unter dem Mikroskop gewöhnlich einige Dutzend Keimstellen, von denen Rhomben und Nadelgarben ausschwärmen. Sollten sich nun eine oder auch zwei β-Stellen zeigen, so werden sie (von unten) mit einem bis zum Erweichen erhitzten Glasstab schnell aufgeschmolzen, Präparate, bei denen danach die β-Form immer wiederkehrt, werden verworfen. Geht nun die γ-Krystallisation bei Zimmertemperatur ungestört zu Ende (tritt vor allem nicht IV auf, was man sofort an der Farbe erkennt) so wird das Präparat einer milden Wärmebehandlung unterworfen.

Es ist vielleicht anzunehmen, daß neben γ-Keimen stets auch Keime von VI auftreten[2]), bei der geringen Wachstumsgeschwindigkeit von VI aber alsbald überwachsen werden. Auch die Geschwindigkeit der Metamorphose VI^{7} ist bei Zimmertemperatur so gering, daß die Gebiete der gesuchten Form erst nach mehreren Tagen so weit an Ausdehnung zunehmen, daß man sie finden kann, unterdessen aber ist oft das Präparat bereits der Metamorphose IV^{7} verfallen. Am einfachsten bringt man in einem Pappkasten eine rote (Dunkelkammer)-Glühbirne[3]) an, legt statt des Deckels eine Glasscheibe auf und sucht darauf eine Stelle, an der das Material beinahe zum Schmelzen kommt — die der

---

[1]) Siedepunkt 220° bei 20 mm.

[2]) Es kann auch sein, daß die Keime von V erst aus einer der Unterformen von VII entstehen, vgl. oben S. 240.

[3]) Im Licht einer 15-Watt Lampe polymerisiert sich γ schon über Nacht merklich!

Digitized by Google

Wärmequelle zugekehrte Kante kann unbedenklich schmelzen, braucht es indessen nicht. Nachdem das Präparat in dieser Weise mindestens drei Stunden sich selbst überlassen war, (es darf ruhig über Nacht liegen bleiben) bringt man es wieder unter das Mikroskop und schmilzt vorsichtig, von einer Kante beginnend, auf. Dazu bedient man sich eines dicken, zum Erweichen erhitzten Glasstabs, den man von oben her dem Deckglas nähert; ohne es zu berühren, fast immer findet man jetzt bald beim Einschmelzen der γ-Formation einen oder mehrere VI-Kerne, die sich bei der Wärmebehandlung vergrößert haben und wegen ihres um etwa 4° höheren Schmelzpunkts zunächst liegen bleiben. Hat man einen solchen Kern zunächst an einer Seite isoliert, so überzeugt man sich, indem man ihn in der Schmelze wachsen läßt, ob die Beobachtung richtig war — ein untrügliches Kennzeichen ist die geringe Wachstumsgeschwindigkeit — und bemüht sich dann, in der angegebenen Weise, natürlich unter möglicher Schonung anderer gleichartiger VI-Kerne, die γ-Formation im ganzen Präparat auszurotten. Ist dies gelungen, so läßt man bei milder Wärme auf der geheizten Glasplatte vollends erstarren. Dabei erhält man die Modifikation VI im allgemeinen klar durchsichtig, lagert sie längere Zeit bei Zimmertemperatur, so treten darin die (im polarisierten Licht) bräunlichen Nadelbüschel der Unterform auf.

Auf diese Weise erzeugte VI-Produkte waren manchmal wochenlang haltbar, wenn sie im Dunkeln, vor Staub geschützt aufbewahrt wurden.

Man kann sich von einem solchen Präparat beliebig viele andere herstellen, indem man keimfreie unterkühlte Schmelzen an den Rändern mit dem ausgeglühten Platindraht animpft und dann erstarren läßt. Es ist nur darauf zu achten, daß keine γ-Bezirke entstehen, was bei Zimmertemperatur nicht selten, bei etwa 30° aber fast niemals stattfindet, — daher ziehen wir es vor, die VI-Präparate bei gelinder Wärme erstarren zu lassen. In größeren γ-Bezirken erscheint fast unweigerlich allmählich die Modifikation IV, erreicht dann das VI-Gebiet und wandelt auch dieses sehr bald um.

b) Auf *indirektem* Wege, durch Animpfen mit einer Fremdsubstanz.

p′-*Methylchalkonschmelzen* erstarren, wenn sie mit der einzigen bekannten, bei 61,5° schmelzenden Form des p′-*Äthylchalkons*[1]) in der oben beschriebenen Weise angeimpft werden, ausnahmslos zur Form VI. Der Sicherheit halber schmilzt man auch das p′-Äthylchalkon vorher auf, da es als Verunreinigung u. U. Keime stabilerer p′-Methylchalkonmodifikationen enthalten kann.

[1]) A. **449**, 60 (1926).

Digitized by Google

Kurze Charakteristik der aus unterkühlten Schmelzen und konzentrierten Lösungen gewonnenen p'-Methylchalkon-Modifikationen.

1. Modifikation I, früher α; Schmelzp. 74,5°. — Erscheint an einmal völlig klar geschmolzenen, über 100° erhitzten Präparaten ausnahmslos nur beim Animpfen von außen. In der Wärme Rhomben und zugespitzte breite Nadeln. Bei Zimmertemperatur regelmäßige Sphärolithen, deutliche Radialfasern, ziemlich glatte, wenig gezackte Front. In nicht zu dicken Schichten mäßig bunte Polarisationstöne in den normalen Spektralfarben. Zahllose unregelmäßige Spaltrisse quer zur Wachstumsrichtung. Beim Erstarren ausgeschiedene Gasbläschen mittelgroß, nach dem vorsichtigen Aufschmelzen sichtbar. Krystallisationsgeschwindigkeit bei 18—20° aus „gealterter" Schmelze: 89 μ/sec. — Aus konzentrierter Acetophenonlösung wachsen nebeneinander Rhomben und breite Nadeln, die letzteren von einem Punkte ausstrahlend, 6—8 im Umkreis, zwischen sich die Mutterlauge hinterlassend, öfters leicht gekrümmt. Sehr hart.

2. Modifikation II, Schmelzp. 56,5°. — Erscheint an sehr lange gelagertem oder aus Mutterlaugen gewonnenem Material nicht selten im Inneren, beim Abkühlen der Schmelze mit Äther neben VII in Sphärolithen. Die Radialfasern sind viel breiter als bei I, die Polarisationstöne anormal (unternormale Farben) typisch Cadmiumgelb, Braunviolett und Preußischblau. Die Front ist weniger geschlossen als bei I, mehr gezackt. An dünnen Stellen auch gewundene, farblose Federformen. Die beim Erstarren ausgeschiedenen Gasbläschen sind größer als bei I. In der Wärme keine wesentlichen Unterschiede. Wenige aber ungewöhnlich breite Spaltrisse quer zur Wachstumsrichtung. K.-G. bei 18—20°: 39 μ/sec; hart.

3. Modifikation V, Schmelzp. 46,5°. — Erscheint unter nicht reproduzierbaren Umständen spontan in Schmelzen aus altem Material, die nicht hoch erhitzt sein dürfen. Sphärolithe, mit noch breiteren Radialelementen als II. Anormale Polarisationstöne, typische Farben: schmutzig bordeauxrot, schmutzig grün, ineinander übergehend. Die Front ist besonders kantig, gekrümmte Flächen treten unter keinen Umständen auf, es werden sehr große einheitlich auslöschende Elemente gebildet. Die ausgeschiedenen Gasblasen sind sehr groß, sie treten immer zwischen zwei Nadeln auf und werden im Moment der Entstehung sichtbar nach der nahen Front zu vorgeschleudert. In der Wärme keine wesentlichen Unterschiede. Keine Spaltrisse, in bei Zimmertemperatur gewachsenen Formationen, bei hoher Temperatur gewachsene zeigen nach dem Abkühlen Risse ähnlich wie II. K.-G. 19 μ/sec — hart.

4. Modifikation III, früher β. — Erscheint ausnahmslos bevorzugt aus allen, frischen oder gelagerten Proben. Besonders aus solchen, die dem Tageslicht oder hellem Kunstlicht länger ausgesetzt waren.

Digitized by Google

Unregelmäßige Sphärolithe, sehr undurchsichtig. Folgende Erstarrungsmechanismen kommen vor:

a) Rhythmische Krystallisation in Sphärolithen, nur an gealterten Schmelzen, wie von F. Bernauer[1]) beschrieben. Bunte Bänderung in grauer Grundmasse.

b) Rhythmische Krystallisation in Kreissegmenten. Nur an frischen Schmelzen, setzt direkt im Zentrum der Sphärolithen oder auch an der Front ein, geht häufig in die „chaotische" Wachstumsart (d) wieder über, helle Bänderung in dunkler Grundmasse.

c) Palmwedelartige Krystallisation. Bei frischen oder gealterten Schmelzen an dünnen Stellen; längere Spieße, von denen konkav abgebogene, kurze Seitenäste ausstrahlen, die lebhaft farbig polarisieren, diese Elemente in grauer körniger Grundmasse eingebettet.

d) „Chaotische" Krystallisation. Durcheinanderwachsen von feinen Nadeln und nicht durch scharfe Kanten begrenzten Elementen einer „*Mesophase*"[1]) (vgl. e). Häufig kombiniert mit b und c. Im ganzen sphärolithische, aber unregelmäßige Ausbreitung. Bei ganz frischen Schmelzen — nicht aller Präparate — dazwischen breitere, gekrümmte Nadeln in radialer Anordnung.

e) „Mesophase".[2]) In der Wärme wachsen aus der Front ziemlich derbe Spieße, von denen sich nach beiden Seiten, strukturlos und völlig rundlich begrenzt, eine gelbgrau polarisierende Phase ausbreitet. Diese „Mesophase" kann auch selbständig wachsen; wenn man von der Front her aufschmilzt, splittern davon Teilchen ab, die als elliptische oder kreisförmige Scheibchen erkenntlich sind. Die „Mesophase" kann bei gehemmter Krystallisation in eine anscheinend normal krystalline übergehen. Erzeugt man in Acetophenonpräparaten eine Metamorphose III[4], so bilden sich in mehreren Stunden völlig klare, *zirkularpolarisierende*, Rechtecke aus III, deren Ecken manchmal unter 45° abgeschrägt sind, ebenso, aber weniger rein, wenn in Acetophenonpräparaten die Lösung durch die Ausscheidung von III verdünnter und die Krystallisationsgeschwindigkeit daher sehr gering wird.

f) Unterform. Entsteht bei sehr langem Lagern selten aus b oder d, es erscheinen regellos verstreut in der dunklen Grundmasse durchsichtige, scharfkantig begrenzte spitzwinklige Dreiecke, manchmal zu Büscheln angeordnet, häufig auch symmetrisch mit der längsten Seite gegeneinander liegend. Vermag nicht selbständig zu wachsen.

5. *Modifikation* VI. Schmelzp. 48°. — Erscheint unter ähnlichen Bedingungen wie VII (vgl. oben). Wächst bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich chaotisch wie III. An Stelle der Mesophase treten völlig verrundete, typisch rotgrün (aber nicht zirkular-)polarisierende Elemente,

---

[1]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie usw. Beilageband **LV**, A, 92 [1926]; Beilageband **LVI**, A, 342 [1927]; Fortschritte der Mineralogie, Kristallogr. u. Petrogr. **XII**, 102 [1928].

[2]) Über diese Form wird später Näheres mitgeteilt werden.

Digitized by Google

dazwischen bräunliche Nadeln. Bei höherer Temperatur (etwa ab 30°) wachsen (wie bei III die Mesophase) die durchsichtigen Elemente bevorzugt, zunächst noch mit verrundeter Grenze, bei etwa 40° und sehr geringer Wachstumsgeschwindigkeit bilden sich schließlich breite, von Parallelkanten begrenzte Balken, nur die Balkenfront ist noch verrundet. Keine Tendenz zum sphärolithischen Wachsen, entstandene Keime breiten sich in der Schmelze ähnlich aus wie die Mesoform von III. K.-G.: 4 μ/sec. Ziemlich weich.

Unterform. Beim längeren Lagern erscheinen innerhalb der klaren rotgrün polarisierenden Flächen Büschel von bräunlichen Nadeln, wahrscheinlich identisch mit den bei der chaotischen Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur auftretenden nadelförmigen Elementen. Vermag in der Schmelze nicht *selbständig* zu wachsen.

6. *Modifikation* IV. Schmelzp. 54,5°. — Erscheint bei Zimmertemperatur aus der Schmelze auf Druck, ferner spontan sehr häufig in unmittelbarer Nähe der Front von III, ganz besonders regelmäßige Sphärolithe mit farbigem Auslöschungskreuz, die aber erst sekundär aus einer Garbe hervorgehen. Der Mechanismus der Sphärolith-Entwickelung wie von Popoff[1]) beschrieben. Typisch ist die oft ganz gleichmäßige Polarisationsfarbe einzelner Sphärolithe, himmelblau, rosa, seltener grün bis gelbgrün. Die Front ist fast ganzrandig, die Radialfasern sind äußerst fein und eng verwachsen. Zahllose kleinste Gasbläschen, scheinbar völlig ungeordnet, wenn auch ziemlich gleichmäßig verteilt. — Im gewöhnlichen Licht oft glasartig transparent, wenn nicht durch Gasbläschen getrübt. K.-G. 114 μ/sec. Besonders weich.

In der Wärme wachsen breite, scharf gegeneinander abgesetzte Nadeln, wieder sphärolithisch, Polarisationserscheinungen unverändert.

7. *Modifikation* VII, früher γ; Schmelzp. 44,5°. Folgende hauptsächliche Erstarrungsmechanismen kommen vor, die an beliebigen Präparaten bei tieferen Temperaturen schnell, bei gewöhnlichen Temperaturen erst nach längerer Zeit erscheinen.

1. V_2, Rhomben, zunächst völlig regelmäßig, graue Polarisationstöne in den allermeisten Fällen. Später werden in Richtung der Längsachse ständig von der Spitze aus neue, mit den benachbarten verwachsene, genau gleich orientierte Rhomben gebildet (perlenschnurartiges Wachstum). Endlich strahlen von der Spitze her die unter 2 beschriebenen Nadeln aus.

2. V_1, Nadeln, häufig von einem winzigen Rhombus als Zentrum aus, als Garbe erscheinend. Die die beiden stumpfen Winkel bildenden Nadeln krümmen sich allmählich auf das Zentrum zu, wobei von der konkaven Seite neue Spieße ausschwärmen, bis das Ganze in den Sphärolithen übergeht. Polarisationstöne häufig sehr lebhaft, normale Spektralfarben. Manchmal reine Sphärolithe ohne vorheriges Garbenstadium. Im Beginn sehr transparent, K.—G.: 20 μ/sec. Sehr weich.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

In der Wärme wachsen sehr breite Balken mit parallelen Kanten.

Unterformen. Aus der Schmelze wachsen die oben beschriebenen Rhomben.

In der erstarrten VII-Phase beginnen bald folgende hauptsächliche Umformungen:

a) Zwischen und in den Nadeln wachsen langsam neue Nadelbüschel fast immer quer zur Wachstumsrichtung der Grundmasse, mit ziemlich breiten Flächen, oft auch einzeln (V_4). Von der Grenzfläche Rhomben/Nadeln gehen ähnliche Bildungen aus, es erweckt den Eindruck, als zehrten die Rhomben die Nadeln auf, wieder gerne quer zur Grundrichtung, (V_3). V_4 wird von V_3 wieder aufgezehrt.

b) Von einem Zentrum, manchmal aber auch von beliebigen Stellen aus, verbreitet sich eine dritte Metamorphose, stets in der Grundrichtung, sie erscheint meistens als Trübung, die Umwandlungsfront ist wellenförmig ohne scharfe Kanten, gelegentlich überzieht sich dabei die farblose Grundmasse mit bunten Polarisationstönen. Überall, wo diese Form (V_5) hingelangt, kommt das Wachstum von V_3 und V_4 sofort zum Stillstand, sie werden ihrerseits oft — nicht immer — getrübt.

Da die γ-Präparate meist nach wenigen Tagen entweder in III oder noch häufiger in IV übergehen, war ein vollständiges Studium der Unterformen nicht möglich. Sicher schmilzt eine der Formen V_3 und V_4 ein wenig, kaum einen Grad, höher als die Grundmasse, sie kann bei ziemlich hoher Temperatur kurze Zeit selbständig (flächenhaft) wachsen.

Alle geschilderten Beobachtungen sind mikrophotographisch festgelegt worden. Da sie jedoch für den Fernerstehenden nur bei Wiedergabe der Farben überzeugend wirken, ist davon abgesehen worden, eine Auswahl dieser Dokumente hier zu veröffentlichen. Die Versuche lassen sich nach den gemachten Angaben jetzt auch ohne Schwierigkeiten überall wiederholen.

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XVI.

Über das Rosten des Eisens;

von *Heinrich Wieland* und *Wilhelm Franke*.

Mit 5 Figuren im Text.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 10. März 1929.)

Inhaltsübersicht.

Zur Frage nach der Bildung von Hydroperoxyd beim Rosten des Eisens 257
Über den Verlauf der Autoxydation des Eisens im Amalgam . . 262
Eisenamalgam und Hydroperoxyd 268
Die Autoxydation von Eisenpulver 272
Eisenpulver und Hydroperoxyd 274
Vergleich der Autoxydationsgeschwindigkeit von Eisenpulver und Amalgam 277
Autoxydation von Eisen bei Gegenwart schwacher Säuren 278
Abhängigkeit der Autoxydation von der Acidität des Mediums 281
Die Autoxydation des Eisens bei Gegenwart von Aminosäuren 283
Der Einfluß von Neutralsalzen 287
Der Einfluß von Metallen 289
Das Verhalten von Eisenamalgam gegen O_2 bei Gegenwart verschiedener Zusätze 291
Der Einfluß passivierender Zusätze auf die Autoxydation des Eisens 294
Über Passivierung durch Sauerstoff 296
Die Passivierung durch Hydroperoxyd 300
Der Ersatz von Sauerstoff durch andere Wasserstoffacceptoren . 302
Theoretische Folgerungen 305

Zur Frage nach der Bildung von Hydroperoxyd beim Rosten des Eisens.

Schönbein hat zuerst nachgewiesen, daß bei der Autoxydation unedler Metalle wie Zink, Blei, Cadmium in Gegenwart von Wasser *Hydroperoxyd* entsteht, aber erst der um die Theorie der Oxydationsvorgänge hochverdiente M. Traube hat die Reaktionen richtig gedeutet.[1]) Er faßt

[1]) B. 15, 659 (1882).

Digitized by Google

sie als gekoppelte Prozesse auf, die dadurch zustande kommen, daß das für sich allein zur meßbaren Wasserzersetzung nicht befähigte Metall durch die Affinität des (im Wasser gebundenen) Wasserstoffs zum elementaren Sauerstoff die Fähigkeit dazu gewinne. Für die Autoxydation des Zinks gilt die bekannte Gleichung:

$$Zn + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} \longrightarrow Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}.$$

Da die Affinität des Zinks zum Sauerstoff, rein thermodynamisch betrachtet, für die Wasserzersetzung ausreicht, kommt der Beteiligung des Sauerstoffs lediglich eine kinetische Bedeutung zu. Man kann annehmen, und diese Auffassung ist zuerst von Dunstan, Jowett und Goulding[1]) klar ausgesprochen worden, daß die Autoxydation des Eisens nach dem gleichen Prinzip vor sich geht. Sie stellen für den Vorgang folgende Gleichungen auf:

$$\text{I} \quad Fe + O_2 + H_2O \longrightarrow FeO + H_2O_2,$$
$$\text{II} \quad Fe + H_2O_2 \longrightarrow FeO + H_2O,$$
$$\text{III} \quad 2FeO + H_2O_2 \longrightarrow 2FeO(OH).$$

Nimmt man, um zur Bilanz des Gesamtvorgangs zu kommen, I dreifach, III doppelt, so erhält man durch Addition der drei Gleichungen:

$$\text{IV} \quad 4Fe + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4FeO(OH).$$

Die frühere Auffassung, nach der die im Wasser gelöste Kohlensäure eine grundsätzliche Bedeutung beim Rosten des Eisens habe, ist von den genannten Autoren einwandfrei widerlegt worden.

Hydroperoxyd wird durch Eisen außerordentlich rasch verbraucht. Es ist den englischen Chemikern nicht eindeutig gelungen, es als Zwischenprodukt im Rostprozeß nachzuweisen. In einer späteren Arbeit[2]) wird die durch die obigen Formeln ausgedrückte Theorie wieder aufgegeben.

Jedoch existiert eine alte Angabe von Schönbein[3]),

[1]) Chem. Soc. 87, 1548 (1905).
[2]) Dunstan u. Hill, Chem. Soc. 99, 1850 (1911).
[3]) Verhdl. d. Basler naturforsch. Gesellsch. N F. II, S. 432.

Digitized by Google

nach der beim Schütteln von *Eisenamalgam* mit Luft und Wasser Hydroperoxyd auftreten soll. In der Literatur finden wir keinen Hinweis darauf, ob dieser Versuch Schönbeins reproduziert worden ist. Aber auch wenn er bestätigt wäre, würde er keinen unbedingten Beweis dafür bilden, daß bei der Autoxydation von Eisen Hydroperoxyd entsteht. Man müßte damit rechnen, daß der im Eisenamalgam, sei es durch Elektrolyse, sei es durch Umsetzung von Fe-(II)-Salzlösung mit Natriumamalgam bereitet, möglicherweise okkludierte Wasserstoff nach Art von Palladiumwasserstoff die Hydrierung des Sauerstoffs zu H_2O_2 bewirkt habe.

Zunächst haben wir daher die Autoxydation des Eisens als Amalgam von diesen Gesichtspunkten aus untersucht.

Das aus konz. $FeCl_2$-Lösung durch Schütteln mit 1-proc. Natriumamalgam dargestellte Präparat enthielt 1,29 Proc. Fe. Ein zweites, durch Elektrolyse von Eisenvitriollösung an einer Quecksilberkathode gewonnenes Präparat von Eisenamalgam enthielt 0,705 Proc. Fe. Das Eisen wurde jodometrisch bestimmt, nachdem von einer eingewogenen Probe das Quecksilber im Vakuum weggedampft und der Rückstand in Königswasser gelöst und mehrfach mit HCl abgeraucht worden war. Beide Präparate enthalten Wasserstoff, von dem ein Teil schon beim Trocknen des Amalgams im Vakuumexsiccator unter Aufblähen entweicht. Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in den auf diese Weise getrockneten Amalgamen zeigte an, daß ihr Gehalt daran gering ist. Das Schönbeinsche Amalgam (A) enthielt in 100 g 4,0 ccm, das elektrolytisch bereitete Präparat (B) in der gleichen Gewichtsmenge 1,4 ccm.

Als beste Bestimmungsmethode ergab sich die folgende. Je 100 g des Präparats wurden in einem langsamen Strom scharf getrockneten Kohlendioxyds zum Sieden erhitzt, der ausgetriebene Wasserstoff wurde über 50-proc. KOH im angeschlossenen Eudiometer aufgefangen. Aus A wurden bereits unterhalb des Siedepunktes vom Quecksilber 2 ccm nach $^1/_2$-stündigem Kochen weitere 2 ccm Gas entbunden, aus B 0,4 und 0,6 ccm. Das Gas erwies sich durch seine Brennbarkeit als Wasserstoff.

Die Angabe Schönbeins, daß beim Schütteln von Eisenamalgam mit Luft und Wasser Hydroperoxyd entsteht, ließ sich qualitativ leicht bestätigen. Die genaueren Versuche wurden daher gleich quantitativ eingestellt, wobei man auch die Abhängigkeit der H_2O_2-Bildung vom Medium, d. h. von der Reaktion des Wassers, prüfte. Wie man sehen wird, kann man nach etwa 1 Minute die größte Menge H_2O_2 fassen. So lange wurde daher bei den vergleichenden Versuchen jeweils

Digitized by Google

geschüttelt. Die H_2O_2-Bestimmung wurde auf colorimetrischem Weg mit Titan-(IV)-sulfat ausgeführt.

Man stellte sich aus einer Lösung von $Ti(SO_4)_2$, die auf Schwefelsäure 2 n war, eine Vergleichsreihe von 1,0—0,005 ccm Gehalt an $^n/_{10}$ Hydroperoxyd her, mit der man die einzelnen Versuchslösungen verglich. Bis zu dem angegebenen Endwert ist der Nachweis scharf, er erfaßt noch $^8/_{1000}$ mg in 10 ccm.

Eine sichere Kontrolle, daß in der Nähe dieser Grenze, in den sehr hellen Lösungen, H_2O_2 nachgewiesen wird, besteht darin, daß man die Lösung teilt und zur einen Hälfte einen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung fügt, die nach kurzer Zeit vollständig entfärbt. Der so erzeugte Unterschied in der Farbintensität bestätigt bei sehr geringen H_2O_2-Mengen den positiven Befund.

Zu jedem Versuche wurden 5 g Amalgam in ein mit O_2 gefülltes Reagensglas, das 5 ccm CO_2-freies Wasser und die in Tab. 1 vermerkten Zusätze enthielt, gebracht; dann wurde sofort 1 Minute lang geschüttelt. Hierauf wurde vom Quecksilber rasch abfiltriert, das meist etwas getrübte Filtrat zu 5 ccm 4 n-H_2SO_4 + 1 ccm Titan-(IV)-sulfat-Lösung gegeben und der colorimetrische Vergleich alsbald angestellt. Die Lösungen aus den trüben Filtraten — es sind die alkalischen, die um so trüber durchgehen, je größer ihre Alkalität ist — büßten nach kurzer Zeit an Farbstärke ein, da sie etwas Eisen mitführen.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist in $^n/_{100}$-saurer Lösung kein H_2O_2 nachzuweisen, in neutraler eine geringe Menge, deren Bildung aber einwandfrei feststeht und mehrfach reproduziert wurde, in alkalischer Lösung und zwar zunehmend mit steigender OH'-Konzentration ziemlich viel Hydroperoxyd.

Es ist sicher, daß der im Amalgam okkludierte Wasserstoff an der Bildung des Hydroperoxyds *nicht* beteiligt ist, denn die Präparate, die, wie erwähnt, durch Auskochen von dem okkludierten Gas befreit waren, lieferten eine der Größenordnung nach gleiche Menge H_2O_2, wenn sie unter den gleichen Bedingungen mit Sauerstoff und Wasser geschüttelt wurden. In einem weiteren Versuch haben wir Amalgam A 2 Stunden lang im Vakuum unter Einleiten von reinstem Stickstoff bei 250—270° ausgekocht und danach 70 Proc. von der H_2O_2-Menge gefunden, die das nicht vorbehandelte Präparat liefert. Daß die H_2O_2-Ausbeute hier um rund $^1/_3$ niedriger geworden ist, liegt daran, daß beim Schütteln des vorher

Digitized by Google

erhitzten Amalgams mit O_2 und Wasser eine äußerst feine schwarze Fe-haltige Suspension entsteht, die durchs Filter geht und aus dem erwähnten Grunde die H_2O_2-Werte herabsetzt.

Tabelle 1.

	I	II	III	IV	V	VI
Zusatz 0,5 ccm	$^n/_{10}$-H_2SO_4	H_2O	$^n/_{10}$-KOH	n-KOH	5 n-KOH	10 n-KOH
1. gebildete ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 (aus A)	0	0,05	0,1	0,3	0,4	0,4
2. dgl. aus B	—	0,02*	—	—	0,075*	—
3. A in CO_2 ausgek.	—	—	0,1	—	—	0,4
4. A in N_2 „	—	0,03	0,05	—	—	0,3
5. in 1. oxyd. Fe (ccm $^n/_{10}$-$Fe^{\cdots}$)	0,35	0,16	0,22	0,22	0,19	0,21

*) Schütteldauer $^1/_4$ Minute; nach 1 Minute war kein H_2O_2 mehr nachzuweisen.

Zur Eisenbestimmung (letzte Reihe) wurde in einer gleichartig durchgeführten Reihe nach jeweils einer Minute die trübe Lösung abgegossen, das Quecksilber dreimal mit je 10 ccm H_2O nachgewaschen, mit 2 ccm konz. HCl und etwas $KClO_3$ aufgekocht und gegen eine Lösung von 0,1 ccm $^n/_{10}$-$FeCl_3$ mit Rhodanidzusatz (5 ccm 40-proc. Lösung) colorimetriert.

Die Abhängigkeit der H_2O_2-Ausbeute von der Schüttelzeit geht aus den folgenden Daten hervor.

Ansatz III, $^n/_{100}$ auf KOH.

Schüttelzeit (Minuten)	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2
ccm $^n/_{10}$-H_2O_2	0,12	0,17	0,15	0,05

Um eine mögliche Beteiligung des Quecksilbers an der H_2O_2-Bildung auszuschließen, wurden einige Kontrollversuche angestellt. Man konnte daran denken, daß bei der Elektrolyse vom Kathodenquecksilber Wasserstoff aufgenommen werde und prüfte daher 100 g dieses Metalles, das bei der Elektrolyse von 2 n-H_2SO_4 2 Stunden lang als Kathode gedient hatte. Im ersten Versuch war eine Bogenlampenelektrode als Anode verwendet worden, und dieses Quecksilber lieferte in den gemäß III und V ausgeführten Schüttelversuchen deutlich beide Male 0,01 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2. Als aber in einer zweiten Elektrolyse an Stelle der Kohle Platin genommen wurde, war keine Spur von Hydroperoxyd nachzuweisen. Offenbar war aus der Kohle etwas Eisen in das Kathoden-

Digitized by Google

quecksilber gelangt. Nicht vorbehandeltes Quecksilber führte weder direkt, noch nach der Destillation im Vakuum, auch wenn es 2 Stunden lang unter Wasser mit Sauerstoff geschüttelt wurde, zur Bildung von Hydroperoxyd.

Aus späteren Versuchen wird sich ergeben, daß das bei der Autoxydation des Eisenamalgams umgesetzte Eisen zu Anfang in der zweiwertigen Stufe vorliegt. Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß in der ganzen Reihe, abgesehen von dem schwach sauren Ansatz I, die gleiche Eisenmenge in Reaktion getreten ist, während die Menge des nachgewiesenen H_2O_2 in den alkalischen Versuchen steigt. In IV und V wird das gesamte Hydroperoxyd gefunden, das nach Reaktion I (S. 258) entstehen kann.

Diese Verhältnisse deuten an, daß die H_2O_2-zersetzende Wirksamkeit des im Amalgam eingeschlossenen Eisens an sich gering ist und in der alkalischen Lösung innerhalb der kurzen Versuchszeit überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die Prüfung bestätigte diese Folgerung.

Die Ansätze I—VI wurden unter reinstem Stickstoff bei Zugabe von je 0,5 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 wiederholt. Nachdem $^1/_2$ Minute geschüttelt war, wurden folgende Mengen H_2O_2 wieder gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
ccm $^n/_{10}$-H_2O_2	0,4	0,45	0,5	0,5	0,5	0,5

In einer zweiten Reihe wurde in reinem Wasser (II) die H_2O_2-Konzentration von 1 ccm $^n/_{10}$ über 0,5, 0,25, 0,1, 0,05 bis auf 0,025 abgestuft. Nach $^1/_2$ Minute Schüttelns unter N_2 wurden die eingesetzten Werte ohne Verlust wieder gefunden.

Daraus geht hervor, daß die H_2O_2-zersetzende Wirkung des Amalgams in allen Fällen gering ist und daß der Unterschied in der H_2O_2-Ausbeute auf seinen mehr oder weniger großen Verbrauch in weiterer Reaktion zurückzuführen ist. Durch später zu beschreibende Versuche (S. 268), in denen die Reaktion zwischen Eisenamalgam und H_2O_2 systematisch studiert wird, werden die hier mitgeteilten Beobachtungen bestätigt.

Über den Verlauf der Autoxydation des Eisens im Amalgam.

Um einen Einblick in die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs zu erhalten und um gleichzeitig zu einer Bilanz des Autoxy-

Digitized by Google

dationsprozesses zu gelangen, wurde in vergleichenden Versuchen die zeitliche O_2-Aufnahme gemessen. Dazu dienten vergrößerte Schüttelgefäße nach Barcroft-Warburg, wie sie vor einiger Zeit benützt wurden.[1])

Das benutzte Schönbein-Amalgam (A) enthielt in 5 g 0,048 g Eisen, war also daran 0,86 molar. 3 Reihen wurden in jeweils zwei parallelen gleichartigen Ansätzen gemäß II, III und V der oben (Tab. 1) angegebenen Beschaffenheit durchgemessen. Sie sind hier als I, II und III bezeichnet. Die Temperatur im Thermostaten betrug 37,5°. Das Manometerrohr war mit Quecksilber gefüllt.

	I	II	III
g Amalgam	5,04 5,04	5,04 5,05	5,06 5,06
ccm H_2O	10	9,5	9,5
Zusatz 0,5 ccm	—	$^n/_{10}$-KOH	10 n-KOH

Tabelle 2.

Stdn.	ccm O_2						ccm O_2-Verbrauch pro Stunde		
	I		II		III		I	II	III
	a	b	a	b	a	b			
0,25	0,95	0,90	1,15	1,10	1,10	1,15	3,7	4,5	4,5
0,5	1,80	1,75	2,30	2,20	2,20	2,20	3,4	4,5	4,3
1	3,4	3,4	4,3	4,25	3,9	3,75	3,25	4,05	3,25
2	6,4	6,4	7,7	7,55	6,05	5,65	3,0	3,35	2,05
3	9,6	9,9	9,6	10,4	7,85	7,60	3,35	2,35	1,9
4	11,6	12,15	10,1	11,1	9,50	9,0	2,15	0,6	1,0
5	12,6	13,8	10,3	11,25	10,4	9,95	1,35	0,2	0,9
6	12,75	14,1	10,5	11,35	10,8	10,45	0,2	0,15	0,45
7	12,8	14,25	10,6	11,4	11,3	10,65	0,1	0,1	0,35
8	12,9	14,3	10,7	11,45	11,4	10,85	0,05	0,05	0,15
21	13,7	14,6	11,4	12,0	12,2	11,6	0,05	0,05	0,075

Um die im Amalgam enthaltene Eisenmenge zu Fe^{III} zu oxydieren, würden 14,45 ccm O_2 benötigt werden unter der zu Recht bestehenden Voraussetzung, daß das intermediär gebildete H_2O_2 voll für die Autoxydation verbraucht wird. Wenn die Autoxydation nur zum Oxyd des zweiwertigen Eisens führt, beträgt die O_2-Aufnahme 9,63 ccm.

Man kann der Tabelle, deren Zahlen durch das Kurvenbild (Fig. 1) illustriert werden, entnehmen, daß die Autoxy-

[1]) A. **464**, 108 (1928).

Digitized by Google

dation im neutralen Medium (I) während der ersten 3 Stunden einen linearen Verlauf nimmt und daß in dieser Zeit ungefähr die für die Stufe Fe ⟶ FeO benötigte O_2-Menge aufgenommen wird. Während hier der Umsatz mit wenig verminderter relativer Geschwindigkeit dem Abschluß der Reaktion entgegengeht, erfahren die Versuche in alkalischer Lösung, deren Ge-

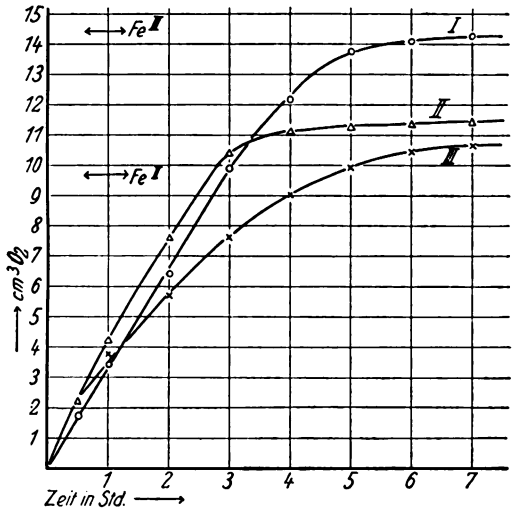


Fig. 1. O_2-Aufnahme durch Fe-Amalgam.
I: reines H_2O, II: $^n/_{100}$-KOH, III: $^n/_1$-KOH.

schwindigkeit in der ersten Stunde diejenige von I erheblich übertrifft, eine außerordentliche Verlangsamung von dem Zeitpunkt ab, in dem sie die für die Fe^{II}-Stufe erforderliche Menge Sauerstoff verbraucht haben. Der Endumsatz wird in 21 Stunden bei weitem nicht erreicht. Die Ergebnisse der Versuchsreihe deuten an, daß das Eisen zuerst mit bedeutender Geschwindigkeit zum Oxydul autoxydiert wird und daß von ihm aus der Prozeß langsam weiter geht.

Die Versuchsreihe wurde mit den Lösungen gemäß I, II und III von Tab. 1 wiederholt in der Absicht, die zuvor diskutierte Frage der Herkunft des Hydroperoxyds von folgendem Gesichtspunkt aus erneut zu prüfen. Man könnte einwenden, daß der vom Amalgam festgehaltene Wasserstoff

Digitized by Google

bei dem von uns angewandten Verfahren der Auskochung nicht völlig entfernt worden sei und daß es doch der Wasserstoff sei, aus dem sich das Hydroperoxyd bilde. Wenn wir nun zeigen, daß das längere Zeit mit Sauerstoff in der üblichen Weise umgesetzte Amalgam auch dann noch, wie zuvor, zur Erzeugung von Hydroperoxyd geeignet ist, wird bestimmt nicht mehr angenommen werden können, daß aktiver Wasserstoff seine Bildung veranlasse.

Nach einstündigem Schütteln unterbrach man Ia, IIa, IIIa, nach zweistündigem Ib, IIb, IIIb (gemäß Tab. 1). Nach dieser Zeit waren 3,6, 4,2, 3,7 und 5,8, 7,9 und 6,1 ccm O_2 aufgenommen, nach 2 Stunden also nahezu die Hälfte des totalen Verbrauchs. In IIIa und b, die allein filtrierbar waren, wurde alsbald auf H_2O_2 geprüft; man fand 0,03 und 0,05 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2. Das von Lösung und Oxydsuspension befreite Amalgam wurde gewaschen und dann auf seine Fähigkeit geprüft, unter den früher angewandten Bedingungen, beim Schütteln im Reagensglas mit Sauerstoff Hydroperoxyd zu bilden.

Das Medium war bei der erneuten Prüfung überall das günstigste, 5 ccm H_2O + 0,5 ccm 10 n-KOH, Schüttelzeit 1 Minute.

	Ia	IIa	IIIa	Ib	IIb	IIIb
ccm $^n/_{10}$-H_2O_2	0,25	0,25	0,25	0,20	0,20	0,30

Das frische Amalgam gab unter den gleichen Umständen 0,35 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2. Dadurch ist mit aller Sicherheit bewiesen, daß das bei der Autoxydation von Eisen im Eisenamalgam nach der Entdeckung von Schönbein auftretende Hydroperoxyd bei diesem Prozeß selbst und zwar als ein mit ihm verbundenes intermediäres Produkt entsteht.

Den 0,86 Millimolen Eisen entsprechend müßten in etwa $^n/_2$-alkalischem Medium im gesamten Umsatz 8,6 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 auftreten. Dabei wird angenommen, daß die Gleichungen I und II auf S. 258 gültig sind. Die in einer Minute ermittelten Werte von 0,2—0,25 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 (Tab. 1, S. 261) würden in einer Stunde bereits 12 ccm ausmachen. Allein man darf jene Werte nicht direkt auf die Schüttelversuche im Thermostaten übertragen, da die Umsatzgeschwindigkeit in den Reagensglasversuchen infolge der viel rascheren Bewegung sicherlich bedeutend größer ist. Das zeigt schon der Vergleich des O_2-Verbrauchs. Wenn wir dort pro Minute im Durchschnitt 0,25 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 erhalten, so errechnet sich daraus eine Aufnahme von 7,5 ccm O_2 für die Stunde. In den Absorptionsversuchen erreicht der Umsatz kaum ein Drittel. Damit käme man zu dem Ergebnis, daß hier in der Stunde rund 5 ccm $^n/_{10}$-Hydroperoxyd entstehen, ein Wert, der seiner Größenordnung nach recht gut in unsere Beweisführung hineinpaßt.

Digitized by Google

Bei der Ungenauigkeit dieser Rechnung ist die Konzentrationsabnahme des Eisens im Verlauf der Reaktion nicht berücksichtigt.

Der einfachste Weg, die Natur der im Verlauf der Autoxydation entstehenden Produkte kennenzulernen, Abtrennung der Oxyde vom Amalgam und titrimetrische Bestimmung der beiden Eisenstufen, war nicht gangbar. Kleine Mengen Quecksilber mischen sich den Eisenoxyden bei und bewirken dann bei der Auflösung in Säure Reduktion von Fe^{III}. Dagegen erhielt man einen näheren Einblick in den Gang der Reaktion dadurch, daß man in einem Reihenversuch den Sauerstoffverbrauch innerhalb bestimmter Zeiten in Beziehung brachte zu dem dann noch im Amalgam vorhandenen metallischen Eisen. Aus dem Verhältnis O_2 : umgesetztes Eisen ließ sich dann die Zusammensetzung des jeweiligen Eisenoxyd-Gemisches entnehmen.

6 gleiche Ansätze 1—6 mit je 2,5 g Amalgam in 10 ccm Wasser wurden unter Sauerstoff geschüttelt, nach Aufnahme der unten angegebenen Menge O_2 wurde jeweils ein Ansatz unterbrochen und zur Analyse gebracht. Der zeitliche Verlauf der gesamten Reaktion kommt in der nachstehenden Wiedergabe des nahezu bis zum Ende oxydierten Ansatzes 6 zum Ausdruck. $T = 37{,}5°$. Manometerflüssigkeit hier und bei fast allen späteren Versuchen nach Brodie.

Ansatz 6. Tabelle 3.

Stunden	cmm O_2	Stunden	cmm O_2	Stunden	cmm O_2
0,25	275	3	3550	9	10050
0,5	605	4	4900	10	10600
0,75	960	5	6250	11	10800
1	1190	6	7400	12	10900
1,5	1760	7	8300	13	11100
2	2360	8	9200	17	11400

Der Eisengehalt des verwendeten Amalgams in 2,5 g entsprach 8,2 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ (1,83 Proc. Fe). Die Unterbrechung der einzelnen Ansätze geschah nach Aufnahme von:

	1	2	3	4	5	6
ccm O_2	1200	3120	8600	9050	9760	11400
Umgesetzt. Fe in ccm $^n/_{10}$.	1,15	2,5	6,1	6,25	6,75	7,55
Dafür ber. O_2-Verbrauch zu Fe^{II} . .	1290	2800	6850	7000	7550	8450
Dafür ber. O_2-Verbrauch zu Fe^{III} . .	1940	4200	10300	10500	11300	12700
Gehalt an Fe^{II}-Oxyd, Proc.	100	77	49	41	41	30

Digitized by Google

Diese Versuchsreihe ist mit dem gleichen Ergebnis reproduziert worden.

Bei der Autoxydation des Eisens, die am Amalgam mit der sich ständig wiederherstellenden Eisenoberfläche wohl am klarsten verfolgt werden kann, bildet sich danach zuerst das Oxyd (oder Hydroxyd) der zweiwertigen Stufe, die merklich langsamer weiter oxydiert wird als das Metall selbst.

Nachdem $^1/_4$ der theoretisch notwendigen Menge O_2 aufgenommen ist (2), gehören 77 Proc. des entstandenen Oxyds der Fe^{II}-Stufe an, nach Aufnahme von $^2/_3$ der Gesamtmenge (3) sind es noch rund 50 Proc.; zu dieser Zeit sind bereits 75 Proc. des eingesetzten Metalls oxydiert. Tabelle 3 zeigt, daß bis ungefähr zu diesem Stadium des Umsatzes (10050 ccm O_2 nach 9 Stunden) pro Stunde rund 1200 ccm Sauerstoff umgesetzt werden.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Amalgams von der Konzentration des Sauerstoffs gibt der in dem Kurvenbild (Fig. 5, S. 298) niedergelegte Versuch Auskunft.

Der Einfluß von Blausäure. Die Autoxydation von Eisen im Amalgam wird durch Blausäure nicht gehemmt, sondern in geringem Maße beschleunigt.

4 Ansätze mit je 6 g 0,84-proc. Amalgam (0,1 g Fe), die unter O_2 geschüttelt werden, in je 10 ccm: 1. H_2O, 2. $^n/_{400}$-HCN, 3. $^n/_{100}$-HCN 4. $^n/_{40}$-HCN. $T = 37{,}5^0$.

Tabelle 4.

Min.	1	2	3	4
5	245	330	330	335
10	515	665	675	685
15	820	1030	1080	1050
30	1665	2140	2160	2260
45	2460	3100	3240	3460
60	3080	3800	4130	4400
90	4550	5550	6550	7150
120	5900	7250	8850	9800
180	8000	9650	12700	13500

Die Versuche mit Blausäure zeigen — verstärkt von 2—4 — das Bild einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion, die vielleicht durch ein intermediär gebildetes Eisencyanid verursacht wird. Das Auftreten von Berlinerblau ist mit

Digitized by Google

wachsender HCN-Konzentration mit zunehmender Deutlichkeit zu erkennen.

Es erscheint bemerkenswert, daß in dieser einfachsten Kombination von Eisen und Blausäure nicht nur keine Hemmung, sondern eine Beschleunigung des Autoxydationsprozesses eintritt. Ein Erklärungsversuch für diese Erscheinung findet sich auf S. 270. Vgl. auch dazu S. 278.

Eisenamalgam und Hydroperoxyd.

Durch die vorher mitgeteilten Versuche ist sichergestellt worden, daß im Gange der Autoxydation des metallischen Eisens als primäres Hydrierungsprodukt des elementaren Sauerstoffs Hydroperoxyd entsteht. Darüber, in welcher Weise dieses Zwischenprodukt in den Gesamtvorgang eingreift, haben wir bisher nichts erfahren. Es ist mit drei Möglichkeiten zu rechnen.

1. H_2O_2 erfährt unter der Wirkung des Eisens oder der entstandenen Eisenhydroxyde katalytische Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. In diesem Falle hätte es nur Bedeutung als Nebenprodukt.

2. Hydroperoxyd dient gleich dem molekularen Sauerstoff als Acceptor für den beim Rosten zu bindenden Wasserstoff:

$$Fe + 2HOH + HO—OH \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2O\,.$$

Dies würde bedeuten, daß Eisen von Hydroperoxyd direkt „oxydiert" wird.

3. Das primär gebildete Fe^{II}-Hydroxyd wird von H_2O_2 zur Fe^{III}-Stufe oxydiert.

Um die Beteiligung des bei der Autoxydation des Eisens intermediär auftretenden Hydroperoxyds im Sinne dieser drei Möglichkeiten zu prüfen, wurde zuerst Hydroperoxyd in kleiner Konzentration unter reinstem Stickstoff mit Eisenamalgam in Barcroft-Warburgschen Schüttelgefäßen zur Reaktion gebracht. Der manometrisch zu messende Überdruck unterrichtete über den Umfang der katalytischen Zersetzung von H_2O_2.

Um indessen exakte Resultate zu erhalten, mußte das Hydroperoxyd in der geschlossenen Apparatur nach voll-

Digitized by Google

zogenem Temperaturausgleich zum Metall gegeben werden. Dies ließ sich ohne Schwierigkeit erreichen in Barcroft-Gefäßen, denen gemäß einer Vorschrift von O. Warburg[1]) ein kleiner retortenförmiger Behälter an Stelle des Tubus aufgeschliffen war. Die darin untergebrachte H_2O_2-Lösung läßt sich durch Drehen des Aufsatzes im Schliff in das Reaktionsgefäß entleeren.

Der Bestimmung der unter O_2-Entwicklung zersetzten H_2O_2-Menge dienten jeweils zwei parallelgehende Versuche. Um zu erfahren, wieviel Hydroperoxyd sich an der Oxydation des Eisens beteiligt hatte — eine Beteiligung des Quecksilbers findet nicht statt —, ließ man sechs gleiche Ansätze von derselben Beschickung nebeneinander hergehen, und bestimmte in einem nach dem anderen nach den gleichen Zeiten, in denen die O_2-Entwicklung gemessen war, das noch vorhandene Hydroperoxyd. Die Methode war die oben angegebene colorimetrische. Die Differenz zwischen dem so festgestellten Gesamtverbrauch und der katalytisch zersetzten Menge gibt dann an, wieviel H_2O_2 sich an der Oxydation des Eisens (oder seines (II)-Oxyds) beteiligt hat.

Es wurden sechs gleichartige Versuche (Reihe A) parallel durchgeführt mit je 10 g 1-proc. Eisenamalgam in 6—8 ccm CO_2-freien Wassers, das mit reinstem Stickstoff gesättigt wurde. In den kleinen Behälter brachte man die Menge $^n/_{20}$- bis $^n/_{30}$-H_2O_2-Lösung, die nötig war, um nach dem Vermischen genau 10 ccm $^n/_{100}$-H_2O_2 zu ergeben. In je einem der Ansätze wurde zu den angegebenen Zeiten nach dem Abfiltrieren des Amalgams das noch vorhandene H_2O_2 bestimmt. Im zweiten Stab der Tabelle finden sich die zu den gleichen Zeiten gemessenen Werte für den entwickelten Sauerstoff. Bei ausschließlich katalytischer Zersetzung des Hydroperoxyds waren 560 cmm O_2 zu erwarten. $T = 37{,}5°$.

Um Raum zu sparen, führen wir in der Tabelle gleichzeitig die Ergebnisse einer gleichartigen Versuchsreihe an, in der die Wirkung der Blausäure geprüft wurde. Die Lösungen waren daran $^n/_{100}$. Reihe B.

Das Verhalten des im Amalgam gebundenen Eisens gegen Hydroperoxyd prägt sich in dieser Versuchsreihe deutlich aus. Bei den hier angewandten Konzentrationen ist die Gesamt-

[1]) Oppenheimer-Pincussen, Methodik der Fermente, Bd. III, S. 637, Abb. 306.

Digitized by Google

Tabelle 5.

Min.	A			B			
	Entw. O_2		$^n/_{10}$-H_2O_2 vorh.	H_2O_2 f. Oxyd. in %	Entw. O_2		H_2O_2 vorh.	H_2O_2 f. Oxyd. in %
$^1/_2$	68	57	0,74	15	4	4	0,85	15
1	91	74	—	—	6	6	—	—
2	125	120	0,48	30	10	6	0,75	23
3	141	147	—	—	10	8	—	—
5	171	179	0,3	40	13	10	0,45	53
$7^1/_2$	187	204	0,15	50	—	—	0,3	70
10	189	208 [1]	0,1	54	13	13	0,2	78
15	189	208	0,01	63	15	13	0,15	83
30	178	195	—	—	17	15	0,01	95
60	144	168	—	—				

menge in 15 Minuten umgesetzt. Es sind dann $^2/_3$ für die Oxydation verbraucht, $^1/_3$ ist in Wasser und O_2 zersetzt worden. Nach der 10. Minute macht sich die Reaktion des entbundenen Sauerstoffs auf das Eisen bemerkbar, sie bedingt die nachfolgende Verminderung der O_2-Werte.

Durch die Gegenwart von Blausäure (Reihe B) wird die H_2O_2-zersetzende (katalatische) Wirkung des Eisens ungemein stark gehemmt. Sie geht auf $^1/_{10}$ ihrer ursprünglichen Stärke herunter. Die Geschwindigkeit der Oxydationswirkung wird jedoch nicht vermindert. Wenn die Gesamtumsetzung des Hydroperoxyds in der Reihe B langsamer verläuft als in A, so geht dies fast ausschließlich auf Kosten der H_2O_2-Zersetzung. Deren Hemmung bedingt dann auch die Bilanz der Reaktion derart, daß 95 Proc. des eingesetzten Hydroperoxyds für oxydative Zwecke nutzbar gemacht werden.

Wenn man diese Beobachtung auf die Autoxydation selbst, bei der ja das intermediäre Auftreten von Hydroperoxyd festgestellt ist, überträgt, so kann man für die beschleunigende Wirkung der Blausäure, über die auf S. 267 berichtet ist, als Erklärung annehmen, sie wirke in diesem Sinne durch die hier nachgewiesene Herabsetzung der für den Gesamtverlauf unwirtschaftlichen H_2O_2-Spaltung.

[1]) Bei zwei weiteren Versuchen betrug die maximale Menge entwickelten Sauerstoffs 180 und 203 cmm.

Digitized by Google

Aus der Versuchsreihe geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß Hydroperoxyd in den Prozeß der Autoxydation des Eisens aktiv eingreift, daß von seinen Reaktionsmöglichkeiten, die auf S. 268 diskutiert wurden, die unter 1 und 2 tatsächlich eintreten.

Um zu sehen, ob sich die Rolle des Hydroperoxyds im Laufe der Reaktion ändert, wurde eine vollkommen gleichartige Versuchsreihe durchgeführt, in der das Eisenamalgam vor der Zugabe des H_2O_2 mit Sauerstoff anoxydiert wurde. Man ließ jeden Ansatz 560 cmm O_2 aufnehmen, eine Menge, die nach unseren Erfahrungen vorwiegend das Oxyd der zweiwertigen Stufe entstehen läßt. Ehe die H_2O_2-Lösung zugefügt wurde, wurden naturgemäß die Ansätze von Sauerstoff vollständig befreit und in denselben Zustand gebracht, wie in der vorher beschriebenen Reihe.

Tabelle 6.

Min.	Entw. O_2		$^n/_{10}$-H_2O_2best.	H_2O_2 f. Oxyd. in Proc.
$^1/_2$	73	80	0,5	36
1	124	137	—	—
2	196	205	0,25	40
3	236	250	—	—
5	255	302	0,1	41
$7^1/_2$	278	320	0,02	44
10	285	330[1])	0	44
15	285	330	—	—

Der Verbrauch des Hydroperoxyds geht bei Gegenwart von Fe^{II}-Oxyd rascher vor sich, als im reinen Amalgamversuch, aber der katalatische Zerfall ist erheblich größer als dort. Gleichzeitig wird aber auch Eisen-(II)-oxyd von H_2O_2 unter den vorliegenden Bedingungen rascher oxydiert als das Metall. Daraus erklärt sich, daß in den zu Anfang mitgeteilten Versuchen der H_2O_2-Nachweis mit dem frischen Amalgam am besten gelingt.

Hydroperoxyd beteiligt sich demnach auch im Sinne der dritten oben diskutierten Reaktionsweise am Prozeß der

[1]) Ein weiteres Versuchspaar führte zu den Endwerten 310 und 335 cmm O_2.

Digitized by Google

Autoxydation des Eisens, und zwar dürfte ihm ein wesentlicher Anteil an der Überführung von $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ zuzuschreiben sein.

Die Versuche, die hier mit Eisenamalgam beschrieben sind, sind mit grundsätzlich den gleichen Ergebnissen mit Eisenpulver ausgeführt (S. 274), so daß sie, wie die folgenden, mit zur Aufklärung des natürlichen Rostungsprozesses dienen können.

Der sich hier anschließende Abschnitt behandelt die Autoxydation des freien Metalles. Die Notwendigkeit, die Reaktion des Amalgams vergleichend heranzuziehen, wird sich noch des öfteren ergeben, so daß mit dem bis hierher untersuchten Elementarvorgang das Studium der Autoxydation des Eisenamalgams für uns noch keineswegs abgeschlossen ist.

Die Autoxydation von Eisenpulver.

Wir sind uns klar darüber, daß die am Eisenamalgam gemachten Beobachtungen nicht ohne weiteres auf die Autoxydation des festen Metalles übertragen werden dürfen. Der Rostprozeß, im populären Sinne gemeint, spielt sich an verhältnismäßig kleinen Oberflächen ab, und wird in seiner Geschwindigkeit und vielleicht auch in seinem Verlauf durch topochemische Faktoren, Bildung einer Schutzhaut u. dgl. stark beeinflußt. Im Amalgam sind diese, den chemischen Einblick störenden Einflüsse nicht vorhanden. Wir haben sie auch für das metallische Eisen dadurch zu verringern versucht, daß wir nicht, wie die meisten Autoren vor uns, mit kompaktem Metall, sondern mit Eisenpulver (Ferrum reductum) arbeiteten.

Vor allem treten bei der Autoxydation des freien Metalls elektrochemische Einflüsse auf, die zuerst Whitney[1]) für die Theorie des Rostprozesses herangezogen hat und die weitgehende Unterschiede gegenüber der Reaktion am Amalgam bedingen.

Das *intermediäre Auftreten von Hydroperoxyd* läßt sich

[1]) Am. Soc. 25, 394 (1903). Bzgl. weiterer Literatur siehe U. R. Evans, Ind. and Engin. Chem. 17, 363 (1925).

Digitized by Google

bei der Autoxydation von pulverförmigem Eisen schwieriger nachweisen, als dies beim Amalgam der Fall war. Der Versuch gelingt nur in verdünntem Alkali, nicht aber in reinem Wasser. Die Ursache, die hier das Hydroperoxyd weniger leicht fassen läßt, besteht sicherlich nicht darin, daß der Mechanismus der Autoxydation ein anderer wäre als dort. Es läßt sich vielmehr im Kontrollversuch zeigen, daß Hydroperoxyd von Eisenpulver ungleich rascher verbraucht wird, als von Eisenamalgam.

Ob das verwendete Präparat von Ferrum reductum direkt nach dem Glühen in Wasserstoff (a) oder 8 Tage danach (b), oder ob es nach der Hitzebehandlung mit H_2 nochmals unter reinstem Stickstoff geglüht wurde (c)[1]), war für die H_2O_2-Probe ohne Belang. Okkludierter Wasserstoff als Generator für das Hydroperoxyd ist also hier ebenso sicher auszuschließen, wie beim Amalgam.

Es wurden von den Präparaten a, b und c je 0,5 g mit 4,5 ccm Wasser, dem 0,5 ccm 10n-KOH zugefügt, war (Lösung 1 n-KOH) bei 25° unter Sauerstoff geschüttelt. Jeweils 4 Versuche, die nach verschiedenen Zeiten geprüft wurden. Die Werte sind wie früher colorimetrisch bestimmt und geben ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 an. $T = 25°$.

Tabelle 7.

Minuten	a	b	c
$^1/_4$	0,01	0,02	0,015
$^1/_2$	0,025	0,025	0,025
1	0,01	0,01	0,005
2	0,005	0	0

Nach $^1/_2$ Minute ist also hier die größte Menge Hydroperoxyd, die aber nur etwa $^1/_{10}$ von der beim Amalgam gefundenen beträgt, nachweisbar.

Bei 0° wurden unter sonst gleichen Bedingungen nach $^1/_2$ Minute etwa 20 Proc. H_2O_2 mehr nachgewiesen als bei 25°.

Der Einfluß wechselnder Eisenmengen äußert sich derart, daß bei Anwendung von 0,5 g auf den benutzten Ansatz die günstigsten Verhältnisse bestehen. Versuchsdauer $^1/_2$ Minute.

[1]) Die Gründe für diese verschiedenartige Behandlung der Präparate gehen auch noch aus einem anderen Abschnitt dieser Untersuchung hervor. Siehe S. 283.

Digitized by Google

Tabelle 8.

g Fe	a	b
0,2	0	0,01
0,5	0,025	0,025
1,0	0,01	0,01
2,0	0,01	0

Zersetzungsgeschwindigkeit von vorher zugesetztem Hydroperoxyd. Zu den Ansätzen mit Kalilauge wurden die in der Tabelle verzeichneten Mengen $^n/_{10}$-Hydroperoxyd unmittelbar vor Versuchsbeginn hinzugegeben; dann wurde (in Reagensgläsern) unter reinstem Stickstoff $^1/_2$ Minute lang kräftig und überall gleichmäßig geschüttelt, darauf sofort colorimetriert.

Gesamtvol. stets 5,5 ccm. T = 25°. In der untersten Horizontalen ist die Zersetzung der gleichen Menge H_2O_2 in Leitfähigkeitswasser bestimmt.

Tabelle 9.

	I	II	III	IV	V	VI
ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 . . .	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,025
Nach $^1/_2$ Minute . .	0,75	0,30	0,15	0,06	0,025	0,015
Ohne KOH	0,20	0,075	0,005	0	0	0

In n-KOH ist nach $^1/_2$ Minute bereits die Hälfte des eingesetzten Hydroperoxyds zersetzt, in reinem Wasser verläuft die Zersetzung ungefähr viermal schneller. Daraus erklärt sich die Unmöglichkeit des H_2O_2-Nachweises bei der Autoxydation von Eisenpulver in reinem Wasser.

Ein *Zusatz von* 1 ccm $^n/_{10}$-*Kaliumcyanid* zu den zuerst angeführten Versuchen mit a, b und c brachte keine meßbare Änderung in der nachweisbaren H_2O_2-Menge hervor.

Wir glauben, durch diese Versuche gezeigt zu haben, daß auch bei der Autoxydation von Eisenpulver, also auch beim Rosten des Metalles als Zwischenprodukt *Hydroperoxyd* auftritt.

Eisenpulver und Hydroperoxyd.

Die Versuche wurden genau entsprechend denen mit Amalgam (S. 268) ausgeführt. Die zuerst angeführte Kolonne der Tabelle beschreibt, wie dort in zwei Versuchen, den Ver-

Digitized by Google

lauf der Zersetzung, die durch Messung des Überdruckes beobachtet wird. 0,1 g Eisenpulver und 10 ccm säurefreier $^n/_{100}$-H_2O_2-Lösung unter reinstem Stickstoff. $T = 37{,}5^0$. Durch Zersetzung des gesamten Hydroperoxyds konnten 560 cmm O_2 entwickelt werden. Für die H_2O_2-Bestimmung gilt genau das bei den entsprechenden Versuchen mit Eisenamalgam Ausgeführte.

Tabelle 10.

	A				B ($^n/_{100}$-HCN)			
Sek.	Entw. O_2		$^n/_{10}$-H_2O_2 best.	H_2O_2 f. Oxyd. in Proc.	Entw. O_2		$^n/_{10}$-H_2O_2	H_2O_2 f. Oxyd. in Proc.
5	16	20	0,45	52	6	9	0,075	91
15	29	40	0,3	64	10	13	0,01	96
30	35	43	0,12	80	2	5	—	—
45	37	45	0,05	88	0	2	—	—
60	39	45	0,01	91	—	—	—	—
90	35	40	0	—	—	—	—	—
120	31	38	—	—	—	—	—	—
180	26	33	—	—	—	—	—	—
300	18	24	—	—	—	—	—	—

Wir schließen das Ergebnis einer gleichartigen Versuchsreihe an, in der das Eisen, genau ebenso wie früher das Amalgam, mit 560 cmm O_2 anoxydiert und darauf unter reinstem Stickstoff der Wirkung von $^n/_{100}$-Hydroperoxyd ausgesetzt wurde.

Tabelle 11.

Sek.	Entw. O_2		$^n/_{10}$-H_2O_2 best.	H_2O_2 f. Oxyd. in Proc.
5	20	21	0,3	66
15	29	39	0,05	89
30	36	45	0,01	92
45	36	45	0	—
60	36	41	—	—
90	34	39	—	—
120	29	36	—	—
180	20	29	—	—

Im Gegensatz zum Amalgam wird Eisenpulver mit außerordentlicher Geschwindigkeit durch Hydroperoxyd oxydiert. Nicht einmal $^1/_{10}$ des eingesetzten Hydroperoxyds verfällt der

Digitized by Google

katalytischen Zersetzung. Man sieht auch hier, beim Vergleich von Tab. 11 mit Tab. 10, A, daß Eisen-(II)-oxyd noch rascher mit H_2O_2 reagiert als das Metall selbst. Blausäure (Tab. 10, B) drängt, ebenso wie beim Eisenamalgam, die katalatische Wirkung des Eisens deutlich zurück, beschleunigt aber gleichzeitig gegenüber dem Eisenpulver die Oxydationswirkung ungemein stark.

Davon, wie Hydroperoxyd in höherer Konzentration auf Eisenpulver einwirkt, wird in einem späteren Abschnitt die Rede sein.

Schon in schwach alkalischer Lösung ($^n/_{100}$-KOH) verläuft die Reaktion zwischen Eisen und Hydroperoxyd ganz anders. Das Verhältnis zwischen oxydatisch und katalatisch verbrauchtem H_2O_2 kehrt sich vollständig um. Nur ein kleiner Anteil von 6—8 Proc. wird zur Oxydation des Eisens verwendet, die Hauptmenge zerfällt. Die Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Metall durch das Alkali passiviert, d. h. dem weiteren Zutritt des Oxydationsmittels entzogen wird. Darin, daß unter diesen Umständen der Verbrauch des Hydroperoxyds viel langsamer erfolgt als im neutralen Medium, sehen wir die Voraussetzung für den nur in der alkalischen Lösung durchführbaren Nachweis von H_2O_2 als Zwischenprodukt der Autoxydation.

0,1 g Eisenpulver in 10 ccm $^n/_{100}$-KOH. Anfangstiter des H_2O_2 0,9 ccm $^n/_{10}$, entsprechend 500 cmm O_2. Ausführung des Versuchs wie beschrieben. T. = 37,5°.

Tabelle 12.

Min.	Entwick. O_2	$^n/_{10}$-H_2O_2 best.	H_2O_2 f. Oxyd in Proc.
0,1	10	0,85	3
1	93	0,70	3
2	167	0,52	8
5	307	0,28	7
10	425	0,05	9
15	468	0	7

Im Gegensatz zum Eisenpulver erfährt das Eisenamalgam im alkalischen Medium von $^n/_{100}$-KOH nicht die geringste

Digitized by Google

Änderung der Umsatzverhältnisse mit Hydroperoxyd gegenüber den normalen (neutralen) Bedingungen. Die erhaltenen Werte entsprechen fast vollständig denen in Tab. 5, A und werden deshalb hier nicht angegeben.

Vergleich der Autoxydationsgeschwindigkeit von Eisenpulver und Eisenamalgam.

Gleiche Mengen Metall. Das benutzte Pulver war durch langsame Reduktion des Oxyds gewonnen, wie dies auf S. 285 beschrieben ist. Einsatz: 0,1 g (A) und entsprechend 6 g Amalgam mit 1,66 Proc. Fe-Gehalt (B), beide in 10 ccm CO_2-freiem Wasser. $T = 37{,}5^0$. Gas: O_2.

Tabelle 13.

Min.	A	B
5	505	205
10	690	355
15	860	540
30	1270	1230
45	1550	1940
60	1770	2700
90	2000	4100
120	2260	5250
180	2600	7350
240	3000	9350

Während Eisenpulver in den ersten Zeiten der Ablesung viel rascher Sauerstoff aufnimmt, als Amalgam, verlangsamt sich sein Umsatz sehr bald. Die Reaktion des Eisenamalgams geht, in Bestätigung der oben mitgeteilten Beobachtungen, mit kaum geänderter Geschwindigkeit weiter und überholt die des festen Metalles um ein Beträchtliches. Die Ursache des Erlahmens der O_2-Aufnahme durch das Eisenpulver ist sicherlich in der Bildung einer Oxydschicht und in der dadurch bedingten Verkleinerung der metallischen Oberfläche zu suchen, eine Störung, die beim Amalgam nicht eintritt. Aus dem Umstand, daß zu Anfang der Reaktion das metallische Eisen mehr als doppelt so rasch Sauerstoff aufnimmt, als das im Quecksilber gelöste, kann man nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß es deshalb an sich reaktionsfähiger sei, solange nicht die dem Zutritt des Sauerstoffs zugänglichen Eisenoberflächen bestimmt sind.

Digitized by Google

Vergleich des Einflusses der Blausäure.

Hierzu diente ein weniger aktives Präparat von Ferrum reductum, das zu Anfang der Versuche durch zu starke Erhitzung bei der Darstellung gewonnen war. Ansätze wie oben. T = 37,5°. Gas: O_2.

	I	II	III	IV
Blausäuregehalt der Lösungen	—	$^n/_{400}$	$^n/_{100}$	$^n/_{40}$

Tabelle 14.

Min.	I	II	III	IV
5	245	360	625	675
10	300	460	820	915
15	355	500	945	1040
30	410	595	1120	1230
45	430	640	1210	1310
60	455	680	1260	1350
90	485	730	1330	1395
120	535	760	1420	1440
180	585	870	1500	1500

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Blausäure erstreckt sich nicht nur auf das Amalgam, an dem sie bereits früher (S. 267) festgestellt wurde, sondern in gleicher Weise auf das Eisenpulver. Diese Wirkung kann nicht durch die geringe Aciditätsänderung (vgl. das nächste Kap.) erklärt werden, sie muß von spezifischer Natur sein. Die bestimmten p_H-Werte waren:

I	II	III	IV
6,8	6,8	6,6	6,4

Autoxydation von Eisen bei Gegenwart schwacher Säuren.

Es ist bekannt, daß der Rostungsprozeß durch die Kohlensäure der Atmosphäre beschleunigt wird. Man war früher sogar der Meinung, daß die Autoxydation des Eisens durch Wasser und Sauerstoff allein nicht zustande komme, und erst vor 25 Jahren ist diese Ansicht als irrtümlich erkannt worden. Die nachfolgenden Versuche sollten zeigen, ob die beschleunigende Wirkung der Kohlensäure nur eine Funktion der Acidität ihrer wäßrigen Lösung ist, oder ob spezifische Einflüsse vorwalten.

Die zum Vergleich benutzten Säurelösungen hatten ein p_H von 3,5—3,7. Unter diesen Bedingungen wird durch Eisen

Digitized by Google

schon in meßbarer Menge Wasserstoff entwickelt, der in einer angeschlossenen Versuchsreihe besonders bestimmt wurde.

Es wurde jeweils 0,1 g Ferrum red. eingesetzt, die untersuchten sauren Zusätze sind in der Tabelle aufgeführt. Gesamtvolumen überall 10 ccm. $T = 37{,}5^0$. O_2-Äquivalent für das verwendete Eisen bis Fe^{III} = 23000 cmm.

Tabelle 15.

Je 10 ccm	H_2O, CO_2-frei	$^n/_{200}$-Essigs.	$^m/_{10}$-Acetatpuffer[1])	$^n/_{4000}$-HCl	$^m/_1$-$B(OH)_3$	0,4 m-Asparagin	H_2O, bei 37,5° mit CO_2 ges.[2])
	I	II	III	IV	V	VI	VII
p_H	6	3,5	3,5	3,5	3,5	3,6	4,8
p_H nach dem Versuch	6,3	4,2	4,0	4,0	4,3	6,3	6,4

In der letzten Reihe ist die durch die O_2-Aufnahme bewirkte p_H-Änderung verzeichnet.

Tabelle 16.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII
5	240	955	2550	610	3050	2880	2100
10	335	1400	4050	930	5230	5000	3320
15	410	1640	5100	1120	6100	6750	4180
30	690	2750	9150	1860	9800	11950	7100
45	955	3630	12200	2370	11900	14700	9450
60	1290	4800	15300	2900	13900	17100	12100
90	1610	6150	18100	3480	16500	19600	14700
120	1830	7050	19800	3860	18000	21300	16000
150	1960	7600	20900	4060	18900	22300	16600
180	2340	7950	21600	4870	19600	22900	17400

In dieser Versuchsreihe tritt schon in den ersten Stadien der Reaktion rein braunes Fe^{III}-Hydroxyd auf und demgemäß wird auch in den Ansätzen, die am raschesten O_2

[1]) Essigsäure : Acetat = 10 : 1.

[2]) Das bei 37,5° im Reaktionsgefäß mit CO_2 gesättigte Wasser enthielt nach Einstellung des Lösungsgleichgewichts unter Sauerstoff 0,34 ccm CO_2 (p_H = 4,8).

Digitized by Google

aufnehmen, schon nach 3 Stunden nahezu der Endwert für Fe^{III} erreicht.

In III, V, VI, VII drückt sich der Umsatz in der Grenzgeschwindigkeit aus, die durch die Nachlieferung des Gases in der Lösung bestimmt wird. Vgl. dazu S. 282.

Die Wasserstoffentwicklung in den untersuchten Lösungen, deren Werte hier angeschlossen werden, ist nur in Ansatz III von beachtbarem Ausmaß.

Ihre Messung erfolgte durch Bestimmung des Überdruckes, der an den unter reinstem Stickstoff gehenden Schüttelgefäßen sich herausbildete. In VIII bestand die Gasphase auch aus CO_2. $T = 37{,}5°$. Die angeführten Werte sind cmm H_2.

Tabelle 17.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	—	—	250	—	—	73	70	8
10	—	3	390	—	—	122	92	16
15	—	10	570	—	—	165	105	23
30	—	24	980	—	—	270	176	27
45	—	27	1340	—	—	360	240	27
60	—	31	1620	—	—	460	265	27
90	—	41	2120	—	—	590	315	27
120	—	48	2550	—	—	700	350	27
150	—	55	2900	10	—	790	405	27
180	—	58	3250	16	—	885	440	27

Die Fehler, die durch die etwas verschiedene Löslichkeit von N_2 und H_2 in Wasser bedingt sind, kann man vernachlässigen.

Zum Vergleich wurde die Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe^{II}-Salz unter den gleichen Bedingungen wie die des Eisenpulvers gemessen.

Dieses wurde in der ganzen Reihe ersetzt durch 1 ccm einer Lösung, die durch Vermischung von 10 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung mit 2,5 ccm $^n/_{20}$-NaOH bereitet wurde. Jeder Ansatz enthält somit die 1 ccm 0,087 n. entsprechende Menge Fe^{II} bei $p_H = 3{,}5$, rund $^1/_{10}$ der in den Versuchen mit met. Eisen eingesetzten Menge. Zu I mit $p_H = 6{,}0$ wurden weitere 0,65 ccm $^n/_{20}$-NaOH gefügt. Volumen je 10 ccm. O_2-Äquivalent für das Eisen 485 cmm. $T = 37{,}5°$.

Vergleicht man das 20 fache dieser Werte mit denen der O_2-Aufnahme durch metallisches Eisen, so erkennt man deut-

Digitized by Google

Tabelle 18.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
15	4	7	10	13	7	10	21	15
30	7	10	14	16	7	15	32	20
45	11	14	14	19	10	19	39	23
60	11	17	18	23	14	22	53	31
90	15	24	21	26	17	26	67	39
120	15	27	25	35	24	30	81	43
180	19	31	32	48	30	33	92	47
240	19	37	43	55	38	37	116	59
300	23	44	50	67	44	40	141	62

lich, daß die Reaktion $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$, durch Sauerstoff vollführt, im Rahmen der Gesamtreaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Es ist einleuchtend, daß die nach unseren Versuchen weit größere Bildungsgeschwindigkeit des dreiwertigen Eisenoxyds ihren Impuls von der gleichzeitigen Autoxydation des Metalles erhalten muß, durch das dabei gebildete Hydroperoxyd gemäß Gleichung III auf S. 258 dieser Abhandlung.

Abhängigkeit der Autoxydation des Eisens von der Acidität des Mediums.

Es wurde in 8 Parallelversuchen mit den nachstehend angegebenen Lösungen bei p_H von 7,2—3,0 und mit verschiedenen Pufferlösungen von $p_H = 4$ die Sauerstoffaufnahme von 0,025 g reinstem Eisenpulver in Barcroft-Warburgschen Schüttelgefäßen mit der Zeit verfolgt.

T = 37,5°. Gas: reiner Sauerstoff, O_2-Endwert = 7500 cmm. Die einzelnen Lösungen, jeweils 10 ccm Gesamtflüssigkeit, erhielten folgende Zusätze.

Tabelle 19.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ccm	1 m/1-Na-acetat	1 n/1-Essigs. + 0,99 n/1-KOH	1 n/1-Essigs. + 0,8 n/1-KOH	1 n/1-Essigs. + 0,34 n/1-KOH	1 n/1-Essigs.	9,4 m/10-Glykokoll + 0,6 n/10-HCl	9,0 m/10-Citronens. + 1,05 n/1-KOH	1 n/1-Milchsäure + 0,9 n/1-KOH
p_H	7,2	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	4,0	4,0

Digitized by Google

Die Ansätze IV, VI, VII und VIII sind mit verschiedenen Säuren auf gleiches p_H eingestellt. Die Natur des Puffers ist, wie die Tabelle zeigt, von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 20.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2,5	300	615	640	780	1030	1140	580	1210
5	540	1125	1215	1320	1730	2000	1150	1990
10	825	1650	1855	1825	2400	2850	1810	2960
15	1140	2180	2520	2380	2980	3650	2620	4020
30	1925	3240	3980	3660	4080	5000	5150	5580
45	2750	3700	4720	4330	4560	5980	6850	6130
60	2930	3850	5000	4670	4820	6600	7100	6380
90	3070	3950	5140	5000	5100	7180	7300	6600
120	3120	3960	5160	5280	5370	7450	7340	6700

Man beachte, beim Vergleich mit den meisten anderen Versuchen, daß in dieser Reihe nur $^1/_4$ der sonst üblichen Eisenmenge verwendet wurde. Dies geschah, um nicht in den Bereich des Umsatzes zu gelangen, in dem infolge der nicht mehr Schritt haltenden Sauerstoffversorgung der Lösung die Grenze der Geschwindigkeit erreicht wird.

Um zu sehen, mit welcher Geschwindigkeit sich unter denselben Bedingungen der Acidität die Autoxydation des als Zwischenprodukt der Eisenautoxydation entstehenden Eisen-(II)-hydroxyds vollzieht, wurde dessen Sauerstoffverbrauch messend verfolgt.

Statt 0,025 g Eisenpulver kam je 1 ccm $^n/_{10}$-Eisen-(II)-sulfat, also nur etwa $^1/_5$ der zuvor benutzten Eisenmenge in die Gefäße. Das O_2-Äquivalent dieser Ansätze ist gleich 560 cmm. I und II erforderten zur Einstellung von p_H 7,2 und 6,0 den Zusatz von 0,15 und 0,10 ccm $^n/_1$-KOH. $T = 37{,}5°$.

Tabelle 21.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	255	85	22	—	—	—	335	155
10	335	170	60	—	—	—	460	255
15	410	220	82	3	—	—	490	310
30	470	305	153	6	3	—	530	420
45	505	335	190	10	4	4	530	525
60	525	365	230	10	7	4	530	545
90	545	390	300	13	10	7	530	625
120	560	410	375	23	17	11	530	660
180	580	425	410	32	27	19	530	700
240	580	450	445	48	34	26	530	740

Digitized by Google

Die Versuchsreihe ergänzt die frühere Feststellung[1]), nach der bei zunehmender Acidität (I ⟶ V) die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme durch Fe^{II} sich verringert, während sich bei der Autoxydation des Eisenpulvers der entgegengesetzte Einfluß geltend macht. Man darf daraus schließen, daß auch in diesem Fall der Übergang von Fe^{II} zu Fe^{III} nicht durch O_2, sondern durch H_2O_2 herbeigeführt wird.

Die Reihe zeigt gleichzeitig den starken Einfluß der Komplexbildung. IV, VI, VII und VIII haben die gleiche Acidität, $p_H = 4$. Während die mit Acetat und Glykokoll gepufferten Lösungen IV und VI ungemein langsam reagieren, wird von der Citratlösung VII das in ihr komplex vorhandene Fe^{II} noch rascher oxydiert, als dies in der neutralen Lösung von p_H=7,2 der Fall ist. Auch die Milchsäure übt einen ähnlichen Einfluß, der für α-Oxysäuren charakteristisch zu sein scheint. Die Umsatzzahlen des Milchsäureansatzes überschreiten erheblich die der Reaktion Fe^{II} ⟶ Fe^{III} zustehende O_2-Menge, und der Prozeß ist nach 4 Stunden noch nicht zum Abschluß gekommen. Hier äußert sich die bedeutende Sauerstoffaktivierung, die vor kurzem[2]) ausführlich untersucht wurde.

Die Autoxydation des Eisens bei Gegenwart von Aminosäuren.

Die Beschleunigung, die die Autoxydation des metallischen Eisens durch Leucin erfährt, hat vor einiger Zeit Handovsky[3]) beschrieben. Dieser Autor findet, daß Eisen, das er durch Reduktion von Fe_2O_3 mit Wasserstoff dargestellt hat, in einer 1-proc. *Leucin*lösung erheblich mehr Sauerstoff aufnimmt, als in reinem Wasser, aber nach seiner Angabe nur dann, wenn das Eisen in Wasserstoff (nicht in Stickstoff) erkaltet war. Diesen Unterschied stellten wir nicht fest; das Erkaltenlassen in Wasserstoff führte zu keinem wirksameren Präparat, als wenn *reinster* Stickstoff[4]) zur Anwendung kam.

[1]) A. **464**, 109 (1928). [2]) a. a. O., S. 114. [3]) H. **176**, 79 (1928).

[4]) Darunter verstehen wir das Gas, das aus der Bombe *langsam* durch Lauge und konz. H_2SO_4 und dann durch ein langes, mit Cu-Stäbchen gefülltes und zu heller Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr geleitet ist. Alle andern Methoden mit Pyrogallol, Hydrosulfit usw. sind ungeeignet, den Sauerstoff vollständig zu entfernen.

Digitized by Google

Da Handovsky sein in N_2 erkaltetes Präparat als tiefschwarz bezeichnet, ist sein Stickstoff wohl O_2-haltig gewesen, und hat ihm einen Teil des Eisens oxydiert. Daher die schwarze Farbe (Fe_3O_4) und die geringere Wirksamkeit.

Eine Beteiligung von Wasserstoff ist bei der Autoxydation von Eisen auf Grund mehrerer Versuche, die wir zur Prüfung der Angaben Handovskys vorgenommen haben, auszuschließen. Bei gleichem Gehalt an Eisen wurden die Präparate ohne und mit Leucin mit der jeweils gleichen Geschwindigkeit autoxydiert.

Die Erhöhung des Sauerstoffverbrauches ist im leucinhaltigen Ansatz (0,2 g Fe, 0,05 g Leucin, 10 ccm H_2O, Sauerstoff; $T = 37{,}5^0$) etwa die 4—10 fache gegenüber dem Ansatz in reinem Wasser, durchaus im Einklang mit den Versuchen Handovskys. Aber dieses Mehrfache an Sauerstoff dient keineswegs zur Oxydation des Leucins. Es ist richtig, daß diese Aminosäure in geringem Umfang bei der Reaktion oxydiert wird, nicht zu 19 Proc. der totalen Oxydation (Handovsky), sondern zu nur 0,5 Proc. Wenn wir, was wohl zutreffend ist, annehmen, daß diese Oxydation das Leucin im wesentlichen unter Dehydrierung der NH_2-Gruppe in Isovaleraldehyd, NH_3 und CO_2 verwandelt, so würden von diesem Eingriff rund 7—8 Proc. der vorhandenen Aminosäure betroffen. Die Menge Isovaleraldehyd, die Handovsky als p-Nitrophenylhydrazon isoliert hat, kann nur sehr gering gewesen sein, und dementsprechend hat er auch nur sehr wenig Ammoniak angetroffen, 7—10 Proc. d. Th., während wir mit verschieden wirksamen Eisenpräparaten 7, 6,5 und 11 Proc. NH_3 bestimmten. Daß der weitaus überwiegende Teil des erhöhten O_2-Verbrauches in den Versuchen mit Leucin vom Eisen in Anspruch genommen wird, ergibt sich aus der Aufstellung der Sauerstoff-Eisen-Bilanz nach den Versuchen, die wir mehrfach mit übereinstimmendem Ergebnis vorgenommen haben.

Zwei Präparate von Ferrum red. (0,2 g) wurden ohne und mit 50 mg Leucin 4 Stdn. lang bei 37,5° in Luft geschüttelt. I war nach der Reduktion in Wasserstoff erkaltet, II nach wiederholtem Glühen in Wasserstoff unter Stickstoff. Ihr Gehalt an metallischem Eisen betrug 90—95 Proc.

Digitized by Google

Die O_2-Aufnahme in den Barcroftgefäßen ohne (a) und mit (b) Leucin betrug nach 4 Stunden:

I		II	
a	b	a	b
5350	7650	4700	8150
Ib—Ia = 2,3 ccm O_2		IIb—IIa = 3,45 ccm O_2.	

Nach dem Versuch wurde in dem festen Rückstand aller 4 Gefäße der unter CO_2 mit 20-proc. Schwefelsäure entwickelte und über konz. Kalilauge aufgefangene Wasserstoff bestimmt. Er betrug in:

Ia	Ib		IIa	IIb	
60,0	55,3		69,5	63,0	(0°, 760 mm)
Ia—Ib = 4,7 H_2			IIa—IIb = 6,5 ccm H_2.		

Wenn die Mehraufnahme von Sauerstoff in den Versuchen mit Leucin (b) ausschließlich durch das Eisen bedingt ist, so muß die Differenz des zu Ende entwickelten Wasserstoffs doppelt so groß sein, wie die des aufgenommenen Sauerstoffs. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen der Fall, denn

$$\frac{Ia—Ib\,(H_2)}{Ib—Ia\,(O_2)} = \frac{4,7}{2,3} = 2,04; \qquad \frac{IIa—IIb(H_2)}{IIb—IIa(O_2)} = \frac{6,5}{3,45} = 1,89.$$

Für die Geschwindigkeit der Autoxydation von Eisenpulver sind die Bedingungen seiner Darstellung von entscheidendem Einfluß. Ausschlaggebend ist die Temperatur, bei der das Eisenoxyd reduziert wird, ob das reduzierte Eisen in Wasserstoff oder Stickstoff erkaltet, ist belanglos.

Das aktivierte Eisen, mit dem wir abschließend die Versuche Handovskys nachgeprüft haben, wurde durch sehr langsame Reduktion von gefälltem Fe_2O_3 bei dunkler Rotglut (Dauer 10 Stunden für 50 g Fe_2O_3) erhalten. 0,1 g dieses Präparates entwickelten mit verd. H_2SO_4 39,85 ccm H_2 statt 40 ccm. Die entstandene Lösung verbrauchte 17,85 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ statt 17,9 ccm.

Ob man nun über dieses hoch wirksame Präparat (1) bei der gleichen Temperatur 2 Stunden lang reinsten Stickstoff (5 Liter) leitete (Präparat 2), oder einen Teil von Präparat 2 weitere 2 Stunden in Wasserstoff (Präparat 3), oder schließlich Präparat 3 wiederum 2 Stunden lang mit nicht weiter gereinigtem Bombenstickstoff erhitzte (Präparat 4): alle Präparate zeigten die gleiche Wirksamkeit. Dabei waren in 4 rund 5 Proc. des Eisens oxydiert.[1])

[1]) Genau dieselben Feststellungen wurden bei der Prüfung der Autoxydation von Leucin an Tierkohle gemacht. Die unter den ver-

Digitized by Google

Um das Gesagte zu belegen und um gleichzeitig die bei Gegenwart von Leucin ungemein erhöhte Autoxydationsgeschwindigkeit darzutun, geben wir eine Versuchsreihe wieder.

Je 0,1 g von den vier geschilderten Präparaten wurden in 10 ccm reinem Wasser unter Sauerstoff geschüttelt. Die mit b bezeichneten Ansätze enthalten je 50 mg Leucin.

Tabelle 22.

	1		2		3		4		5	
Min.	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5	300	1900	250	1540	340	1970	270	1750	505	3600
10	655	3770	535	3200	745	4050	580	3800	690	5650
15	880	5400	710	4600	950	5800	730	5650	860	7500
30	1420	9700	1230	8900	1320	10600	1120	11100	1270	13000
54	1870	14100	1730	12900	1800	14200	1500	15800	1550	16500
60	2200	17200	2120	15950	2260	17700	1850	19200	1770	19600
90	2560	21300	2620	20000	2500	22000	2200	23500	2000	23000
120	2800	22700	3000	21600	2980	23500	2500	25050	2260	25000
180	3120	25600	3500	24800	3550	26000	2900	28000	2600	27000
240	3300	27000	3900	26400	3900	27200	3160	29000	3000	28000

Unter 5 ist ein gleichartiger Versuch ohne (a) und mit 50 mg Leucin mit einem andern Präparat von Ferrum reductum verzeichnet.

Bei Gegenwart von Leucin verläuft die Autoxydation von Eisenpulver mit rund 10 mal größerer Geschwindigkeit als in reinem Wasser.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß unter den gleichen Bedingungen die Autoxydation des im Amalgam gebundenen Eisens durch Leucin weit weniger beschleunigt wird. Die Belege bringen wir weiter unten, und die Erörterung dieses verschiedenartigen Verhaltens wird auch später folgen.

Die im Bereich der Eisen-Autoxydation eingeschlossene Oxydation des Leucins führen wir auf die Aktivierung des Sauerstoffs durch das intermediär gebildete $Fe(OH)_2$ zurück. Ein Versuch, diese Annahme mit frischgefälltem Eisen-(II)-hydroxyd zu prüfen, ergab unter analogen Verhältnissen das Auftreten von 6 Proc. NH_3.

---

schiedenen Gasen geglühten und erkalteten Präparate verhielten sich vollkommen gleich. Von der Wiedergabe der Einzelwerte sehen wir ab.

Digitized by Google

Der Einfluß anderer Aminosäuren. Es wurde die O_2-Aufnahme des Eisens auch in Gegenwart anderer Aminosäuren untersucht. Äquivalente Mengen von *Glykokoll* (30 mg), *Alanin* (36 mg) und *Asparagin* (50 mg) wirkten genau so wie 50 mg Leucin. Die O_2-Werte decken sich fast genau mit den oben wiedergegebenen, so daß wir auf ihre Anführung verzichten wollen. Wir bestimmten p_H in den verwandten Lösungen zu 6,1 für Glykokoll, 6,3 für Alanin, 3,6 für Asparagin, 6,2 für Leucin.

Die *Abhängigkeit der Beschleunigung von der Leucinkonzentration* ist erheblich. Sie ist noch deutlich bei Gegenwart von 1 mg Leucin und dessen Konzentration einigermaßen gleichlaufend. Das Kurvenbild (Fig. 2) gibt darüber Auskunft. T = 37,5°, Sauerstoff.

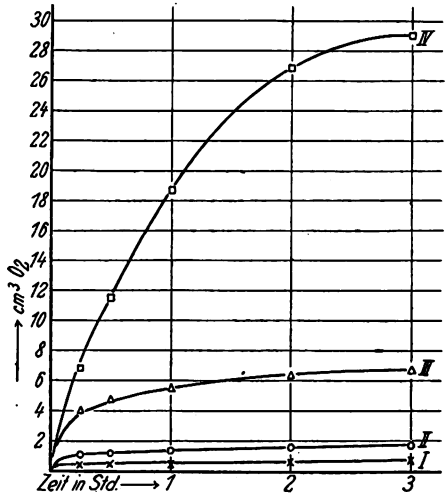


Fig. 2. Eisenpulver und Leucin.

I × ohne Leucin III △ 10 mg Leucin
II ○ 3,3 mg „ IV □ 50 mg „

Bei gleicher Leucinkonzentration (50 mg) geht die Sauerstoffaufnahme der Menge des eingesetzten Eisens proportional.

Über den Einfluß von Neutralsalzen.

In der Absicht, eine Erklärung für die beschleunigende Wirkung der Aminosäuren zu finden, haben wir den Einfluß

Digitized by Google

anderer Stoffe etwas ausführlicher studiert. Man weiß seit langem, daß Neutralsalze das Rosten von Eisen stark beschleunigen. In welchem Maße dies geschieht, scheint für die Versuchsanordnung, unter der wir arbeiten, und für das reine Metall noch nicht festgestellt zu sein.

Der katalytische Einfluß tritt schon bei sehr kleinen Neutralsalz-Konzentrationen deutlich hervor. Dies ergibt sich aus der nachstehenden Versuchsreihe unter Zusatz von *Natriumsulfat.*

Die einzelnen Lösungen sind für Na_2SO_4:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	0	$\frac{m}{100000}$	$\frac{m}{33000}$	$\frac{m}{10000}$	$\frac{m}{3300}$	$\frac{m}{1000}$	$\frac{m}{100}$	$\frac{m}{10}$
Gehalt an Na_2SO_4 in mg	0	0,0142	0,047	0,142	0,47	1,42	14,2	142

Je 0,1 g Eisenpulver. T = 37,5°. Gas : O_2.

Tabelle 23.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	300	320	465	710	1340	1815	1830	1910
10	335	410	610	965	1840	2600	2930	3180
15	375	465	735	1165	2240	3180	3950	4300
30	505	590	1055	1760	3450	5150	8150	8856
45	545	695	1295	2230	4550	6700	11700	12700
60	600	765	1470	2600	5430	7950	14400	15700
90	675	910	1810	3380	7100	10200	18300	19600
120	730	1000	2050	3980	8600	12100	21400	22700
180	860	1210	2620	5200	11500	15600	25200	25200
240	935	1390	3020	6100	13700	18000	26300	26300

$^1/_{20}$ mg Natriumsulfat in 10 ccm Wasser erhöht die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme bereits auf mehr als das Doppelte. Vgl. dazu das Kurvenbild (Fig. 3). Bei Zusatz von *Ammoniumsulfat* ergaben sich ganz analoge Verhältnisse. Wir sehen von der Wiedergabe der gemessenen Werte ab. Ebenso wirkt *Eisen-(II)-chlorid.* Die festgestellten O_2-Aufnahmen decken sich für die Konzentrationen II, III und IV vollkommen mit denen der Tabelle. Erst wenn mit weitersteigendem Eisensalz-Zusatz das p_H der Lösung sinkt, steigert sich die Geschwindigkeit der Autoxydation gegenüber den Ansätzen mit Na_2SO_4.

Digitized by Google

Der Einfluß von Metallen und ihren Salzen.

Ehe in der vorliegenden Untersuchung die stark beschleunigende Wirkung kleinster Mengen von Neutralsalzen auf die Autoxydationsgeschwindigkeit des Eisens festgestellt war, wurde die gleiche Wirkung bei Gegenwart von Kupfersulfat beobachtet. Man führte anfangs die Ursache dieser Beschleunigung auf das Potential zwischen Eisen und Kupfer

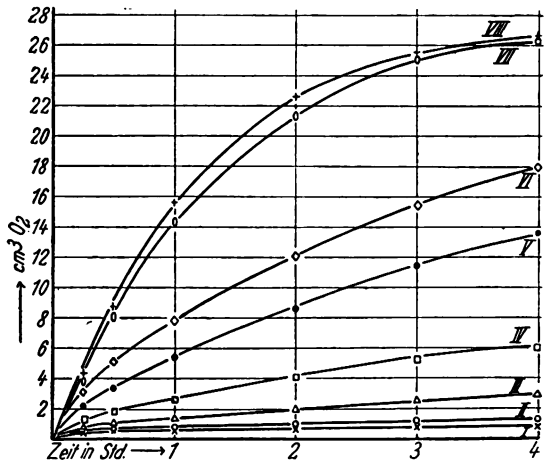


Fig. 3. Beschleunigung der Autoxydation durch Na_2SO_4 in wechselnder Konzentration (gemäß Tab. 23).

in den auf der Metalloberfläche zerstreuten Lokalelementen zurück, dachte auch daran, daß die kathodische Überspannung des Wasserstoffs durch das Kupfer aufgehoben werden könne, bis man fand, daß die Wirkung der Salze anderer, edlerer Metalle, wie Silber, Quecksilber, Gold, Platin, ungefähr von der gleichen Größenordnung ist, wie die des Kupfersulfats. Daraus ergab sich der Schluß, daß der Hauptfaktor der Beschleunigung nicht auf die Beteiligung des niedergeschlagenen Metalles, sondern auf das in die Lösung gelangte Eisensalz zurückzuführen sei. Dieser Schluß wird bewiesen durch die bereits mitgeteilten Versuche über den Einfluß von Eisen-(II)-salzen (S. 288), ferner durch die Messung des Sauerstoff-

Digitized by Google

verbrauches in einem System, in dem zwar das abgeschiedene Kupfer noch enthalten, die bei der Umsetzung des Eisens mit $CuSO_4$ entstandene $FeSO_4$-Lösung jedoch entfernt und durch reines Wasser ersetzt worden ist.[1]) Wir beschränken uns auf die Wiedergabe zweier für die Richtigkeit dieser Ausführungen maßgebender Versuchsreihen.

In der ersten wird die beschleunigende Wirkung wechselnder Konzentration von $CuSO_4$ als Zusatz dargetan. In der zweiten hat man nach vollendeter Entkupferung der zugefügten $CuSO_4$-Lösungen, die den Ansätzen der ersten Reihe vollkommen gleich waren, das verkupferte Eisenpulver gründlich ausgewaschen und nachher in der üblichen Weise sein Autoxydationsvermögen gemessen.

Je 0,1 g Eisenpulver auf 10 ccm CO_2-freies Wasser. Die zugefügten Mengen $CuSO_4$ sind nachstehend angegeben. T = 37,5°. Unter Sauerstoff.

	I	II	III	IV
ccm $CuSO_4$-Lösung . . .	—	0,1 $^m/_{1000}$	0,33 $^m/_{1000}$	0,1 $^m/_{100}$
Cu-Gehalt in mg . . .	—	0,0063	0,020	0,063

	V	VI	VII	VIII
ccm $CuSO_4$-Lösung . .	0,33 $^m/_{100}$	0,1 $^m/_{10}$	0,1 $^m/_1$	1,0 $^m/_1$
Cu-Gehalt in mg . . .	0,20	0,63	6,3	63

I. Reihe.

Tabelle 24.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	300	545	940	1460	1960	2900	2350	1760
10	410	735	1315	2060	3450	4850	4150	2810
15	480	825	1530	2420	4650	6350	5750	3680
30	620	925	1970	3100	8250	11250	11000	6400
45	720	1070	2280	3550	10900	15200	15400	8800
60	805	1190	2530	3950	12800	18400	18600	11100
90	905	1360	2860	4500	14900	22100	22400	14700
120	965	1520	3150	5000	16300	24200	24400	17300
180	1100	1755	3600	5700	17800	25700	26300	20800
240	1180	1925	3900	6200	18850	25850	27000	23000
300	1280	2100	4200	6650	19500	26000	27400	24000

[1]) Dabei läßt sich der Zutritt von CO_2 nicht vermeiden. Infolgedessen sind wohl die Zahlen der II. Reihe (Tab. 25) nicht unwesentlich höher, als der Wirklichkeit entspricht.

Digitized by Google

II. Reihe.

Tabelle 25.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	975	990	980	1130	1550	1770	1920	1480
10	1500	1490	1470	1720	2560	3150	4070	2920
15	1665	1650	1620	1890	2880	4350	5100	3500
30	2180	2080	1960	2300	3660	6100	8950	5700
45	2400	2240	2140	2450	3880	6800	10306	6570
60	2560	2380	2260	2560	4100	7400	10900	7100
90	2780	2580	2420	2740	4450	7850	11800	7900
120	2980	2700	2549	2880	4700	7900	12500	8550
150	3140	2820	2650	3000	5000	8250	13000	9100
180	3270	2950	2750	3120	5200	8550	13350	9450

Das Verhalten von Eisenamalgam gegenüber O_2 bei Gegenwart verschiedener Zusätze.

Eisenamalgam verhält sich, im Gegensatz zu Eisenpulver, den meisten der angeführten Zusätze gegenüber indifferent. Weder durch *Neutralsalze*, auch nicht durch *Fe^{II}-Salz* wird die Geschwindigkeit der Autoxydation des Eisens hier wesentlich erhöht.

Wir bringen eine Versuchsreihe mit Zusatz von Na_2SO_4 sowie $FeCl_2$ in den verzeichneten Konzentrationen. Das benutzte Amalgam enthielt in 2,5 g 0,1 g Eisen. T = 37,5°, Sauerstoff.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
—	$\frac{m}{10000}$	$\frac{m}{1000}$	$\frac{m}{100}$	$\frac{m}{10}$	$\frac{m}{1000}$	$\frac{m}{100}$	$\frac{m}{10}$
		Na_2SO_4			$FeCl_2$		

Tabelle 26.

Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5	40	35	50	100	95	100	125	115
10	110	90	115	185	200	220	240	215
15	260	180	200	315	390	375	370	365
30	560	400	495	630	885	770	750	740
45	900	715	800	1000	1300	1185	1170	1110
60	1160	935	1000	1240	1680	1480	1480	1400
90	1970	1550	1630	1850	2400	2250	2250	2160
120	2820	2220	2260	2540	3020	3000	3050	2900
180	4170	3720	3520	3530	4150	4250	4350	4270
240	6180	5450	5100	4450	5100	5650	5800	5800

Digitized by Google

Auch die *Erhöhung der Acidität des Wassers*, in dem das Amalgam mit Sauerstoff geschüttelt wird, führt keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit herbei, sondern im Gegenteil eine deutliche Herabminderung. Fast ohne Belang erweist sich die Wirkung von *Alkali* (vgl. dazu auch S. 263 u. 295).

Amalgam wie oben. T = 37,5°. Gas: O_2.

Tabelle 27.

	$^n/_1$-KOH	$^n/_{10}$-KOH	$^n/_{100}$-KOH	H_2O	$^n/_{100}$-H_2SO_4	$^n/_{10}$-H_2SO_4	$^n/_1$-H_2SO_4
Min.	I	II	III	IV	V	VI	VII
5	125	170	120	80	100	75	70
10	220	305	250	145	170	130	120
15	300	420	320	210	220	165	160
30	600	955	785	570	440	350	325
45	900	1535	1300	930	660	515	450
60	1280	2230	2000	1475	1020	1085	600
90	1950	3370	3200	2630	1610	1435	900
120	2600	4250	4200	3700	2180	1750	1110
150	3250	5000	5120	4850	2800	2080	1340
180	3740	5500	5770	5500	3300	2380	1540

Auch in den stark sauren Ansätzen VI und VII wird, wie eigens angestellte Versuche lehrten, innerhalb der Versuchszeit keine merkbare Menge Wasserstoff entwickelt. In I—IV war das entstandene Oxyd schwarzbraun, also stark Fe_3O_4-haltig, in V rein braun, VI und VII waren frei von Niederschlägen.

Es ist weiter oben mitgeteilt worden, daß *Blausäure* auf die Autoxydation des Eisenamalgams in geringem Maße beschleunigend wirkt. Ein solcher spezifischer Einfluß läßt sich auch mit Aminosäuren, von denen *Leucin* untersucht wurde, feststellen. In neutralem Medium ist er schon deutlich vorhanden, wenn auch hier durch Leucin nur eine sehr geringe Beschleunigung hervorgerufen wird, bei weitem nicht vergleichbar mit derjenigen, die Eisenpulver durch diesen

Digitized by Google

Zusatz erfährt. Aber in $^n/_{100}$-Schwefelsäure, die an sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenamalgam und Sauerstoff stark herabsetzt, ist die O_2-Aufnahme 3—4 mal so groß und übertrifft auch die im neutralen Normalversuch um das Doppelte.

Diese Erscheinungen sind schwer zu verstehen, um so mehr, als das Leucin selbst sich nur zu 10 Proc. an der O_2-Aufnahme beteiligt, im gleichen Maße also, wie das Eisenpulver bei den Versuchen von Handovsky.

Es wird hier eine Versuchsreihe wiedergegeben mit 10 g 1-proc.-Eisenamalgam und 50 mg Leucin in 10 ccm Flüssigkeit, und zwar:

A	B	C
$^n/_{100}$-H_2SO_4	H_2O	$^n/_{100}$-KOH

Die mit 1 bezifferten Ansätze sind leer, die mit 2 bezifferten, doppelt ausgeführten enthalten je 50 mg Leucin.

Tabelle 28.

Min.	A			B			C		
	1	2		1	2		1	2	
5	232	615	512	243	320	360	225	410	325
10	362	1055	880	450	600	670	410	700	610
15	505	1570	1310	695	920	985	655	1130	975
30	915	2660	2300	1200	1630	1670	1290	2140	1900
45	1330	3750	3300	1770	2370	2360	2120	3300	3050
60	1700	4850	4350	2230	3200	3250	3080	4600	4300
90	2200	6600	6000	3070	4530	4400	4450	5950	6350
120	2450	7800	7100	3650	5150	5050	5150	6750	7500
180	2730	9450	8750	4600	6200	5950	6450	7900	9400
240	2930	11150	10200	5660	7200	6600	7770	9000	11000

Die NH_3-Bestimmung, die ein Maß für die Beteiligung des Leucins an der Oxydation darstellt, ergab folgende Mengen:

	A	B		C	
ccm $^n/_{10}$	0,95	0,95	0	0,1	0,2	0,2
entspr. cmm O_2 . .	1060	1060	0	106	212	212

Der Unterschied der Sauerstoffaufnahmen durch Eisenamalgam und Eisenpulver in reinem Wasser bei Gegenwart

Digitized by Google

von Leucin (50 mg) wird durch Fig. 4 anschaulich zur Darstellung gebracht.

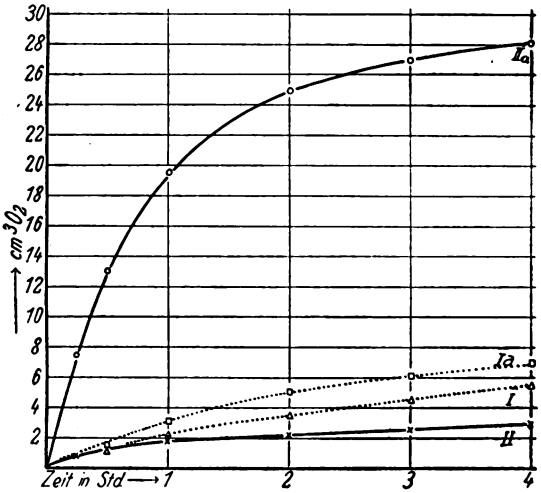


Fig 4. Autoxydation von Eisenamalgam und Eisenpulver mit und ohne Leucin.

I	Amalgam	in 10 ccm	H_2O		
Ia	,,	,, 10	,,	,,	+ 50 mg Leucin
II	Eisenpulver	,, 10	,,	,,	
IIa	,,	,, 10	,,	,,	+ 50 mg Leucin.

Der Einfluß passivierender Zusätze auf die Autoxydation des Eisens.

Bekanntlich wird Eisen, das eine Zeitlang der Berührung von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Bichromat, Permanganat oder auch von Alkalien ausgesetzt war, gegen den Angriff des Sauerstoffs geschützt. Die verbreitetste Auffassung, die man von dieser Schutzwirkung hat, geht dahin, daß die Oberfläche des Metalles durch eine Oxydhaut gegen die Gasphase abgeschlossen werde.

Wir haben diese Erscheinung am Eisenpulver wie am Amalgam genauer studiert und haben, im Einklang mit jener Erklärung, gefunden, daß Eisenpulver eine erhebliche, aber nicht nachhaltige Verminderung der Autoxydierbarkeit er-

Digitized by Google

leidet, während der Vorgang am Eisenamalgam bei der Reaktion, von *einer* Ausnahme abgesehen, von dem Einfluß der Oxydationsmittel unberührt bleibt.

Es folgt das Ergebnis von 5 Parallelversuchen, in denen zunächst die O_2-Aufnahme während 15 Minuten vergleichend gemessen wurde. 0,2 g Fe, T = 37,5°.

Flüssige Phase je 10 ccm	I H_2O	II $^n/_{10}$-KOH	III $^m/_{10}$-$K_3Fe(CN)_6$	IV $^m/_{10}$-K_2CrO_4	V $^m/_{10}$-$KMnO_4$
			I	II	III	IV	V
O_2-Aufnahme in 15 Minuten			590	85	67	48	22

Um zu sehen, ob die so festgestellte Passivierung auch nach Entfernung der Lösung dem Metall verbleibt, filtrierte man jetzt das Eisenpulver ab, wusch jeweils mit 50 ccm Wasser und trocknete im Vakuumexsiccator. Das trockne Pulver wurde anderntags von dem kleinen Filter abgelöst und jedes Präparat mit 10 ccm CO_2-freiem Wasser wieder unter Sauerstoff geschüttelt. 2 Leerversuche mit frischem Eisen (0,2 g), das genau in der beschriebenen Weise behandelt war, liefen gleichzeitig als Kontrollen (I′).

Tabelle 29.

Min.	I′		II	III	IV	V
5	515	500	370	235	108	177
10	750	655	540	355	145	265
15	895	790	700	450	175	360
30	1180	1080	1040	675	226	575
45	1380	1270	1365	875	267	770
60	1500	1400	1550	1000	294	920

Die Versuche zeigen, daß die Passivität, wenn auch in abgeschwächtem Maße, erhalten bleibt, nachdem das Passivierungsmittel vom Eisen entfernt ist. Immerhin scheint die große Oberfläche des pulvrigen Metalls keinen so vollständigen Oxydüberzug aufzunehmen, wie dies beim kompakten Metall der Fall ist.

Bringt man die benutzten Hemmungsmittel dem im *Amalgam* enthaltenen Eisen gegenüber zur Anwendung, so tritt mit Kaliumferricyanid nur eine mäßige Verzögerung, mit Bichromat sogar eine Beschleunigung ein, die schwer zu erklären ist. Permanganat dagegen hemmt die O_2-Aufnahme in demselben Grade, wie die des Eisenpulvers. Es oxydiert

Digitized by Google

selbst Eisen wie auch Quecksilber und gibt erst nach völligem Verbrauch des Eisens den Sauerstoff frei. Dieses Verhalten wurde in einem besonderen, hier nicht wiedergegebenen Versuch erkannt. Das Amalgam verliert dabei seine blanke Oberfläche und seine flüssige Beschaffenheit.

Die Versuche sind gleichzeitig mit Amalgam (A) und mit Eisenpulver (B) durchgeführt.

Tabelle 30.

	I		II		III		IV	
Je 10 ccm	H_2O		$^m/_{10}$-$K_3Fe(CN)_6$		$^m/_{10}$-K_2CrO_4		$^m/_{10}$-$KMnO_4$	
Min.	A	B	A	B	A	B	A	B
5	37	370	0	0	145	12	0	7
10	93	490	10	0	285	20	6	15
15	160	575	38	11	480	28	16	19
30	410	780	240	18	1030	39	32	39
45	725	880	600	26	2260	48	35	47
60	1010	980	855	29	2860	52	39	50
90	1770	1150	1500	33	4080	59	45	62
120	2650	1250	1950	37	4770	63	48	66
150	3500	1320	2400	48	5320	71	65	70

In der Reihe I prägt sich, wie in vielen früheren Versuchen, der Unterschied in der Autoxydationsgeschwindigkeit zwischen Amalgam und Eisenpulver recht deutlich aus. Man sieht, daß B in der ersten Zeit 10 mal rascher reagiert als A, daß aber infolge von „Passivierung" durch den Vorgang selbst die Geschwindigkeit rasch absinkt, während der Ansatz mit Amalgam (A) mit zunehmender Geschwindigkeit weiter läuft und B bald überholt.

Über Passivierung durch Sauerstoff.

Der Grundvorgang der Autoxydation, den wir hier untersuchen, zeigt an sich schon die Erscheinungen der Passivierung. Es wurde darauf hingewiesen, daß Eisenamalgam mit gleichbleibender Geschwindigkeit Sauerstoff aufnimmt, während Eisenpulver zu Anfang sehr rasch reagiert, bald aber in der Reaktion gegen Sauerstoff erlahmt. Wir haben die Verhältnisse der Autoxydation des Eisenpulvers unter dem

Digitized by Google

Gesichtspunkt der Passivierung mit verschiedenen O_2-Konzentrationen vergleichend geprüft und sind dabei zu bemerkenswerten Ergebnissen gekommen.

In der folgenden Versuchsreihe wurde je 0,1 g Eisenpulver in 10 ccm reinstem Wasser bei 37,5° in Stickstoff-Sauerstoffgemischen von wechselnder Zusammensetzung, vollkommen frei von CO_2, geschüttelt. Jeder Ansatz wurde doppelt ausgeführt.

	I	II	III	IV	V
O_2-Gehalt in Proc.	2,45	10	15	20	100
Absol. O_2-Menge im Gasraum, cmm	635	2600	3600	4800	26000

Zur vollständigen Oxydation des Eisens wären 30 ccm O_2 erforderlich.

Tabelle 31.

Min.	I		II		III		IV		V	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
½	12	12	20	21	20	18	24	27	120	125
1	25	23	37	38	39	41	39	41	200	200
2	50	47	62	74	79	80	89	91	320	315
5	87	80	144	168	188	178	225	240	510	450
10	174	168	285	305	380	342	450	480	670	580
15	210	210	390	420	515	463	655	710	785	685
30	350	400	820	790	970	935	1205	1310	1000	880
45	435	505	1165	1070	1340	1320	1600	1790	1150	1020
60	490	565	1440	1310	1610	1650	1920	2170	1270	1110
90	570	600	1835	1640	2010	2150	2430	2740	1400	1250
120	605	615	2150	1880	2350	2680	2840	3200	1525	1360
150	635	625	2300	2010	2530	2820	3100	3600	1610	1440
180	660	630	2430	2090	2680	3050	3300	3750	1690	1510
210	—	—	—	—	—	—	3500	3950	1750	1560
240	—	—	—	—	—	—	3740	4100	1810	1620

Die Reihe zeigt mit großer Deutlichkeit, in wie hohem Maße die Sauerstoffaufnahme von der Konzentration des Gases abhängig ist. In I ist die minimale O_2-Menge, die zur Verfügung steht, etwa im Sinne einer monomolekularen Reaktion nach 3 Stunden vollkommen verbraucht. Hier kommt zum Ausdruck, mit welch großer relativer Geschwindigkeit Eisen und Sauerstoff bei Ausschluß passivierender Störungen miteinander reagieren. Dies prägt sich auch in den Ansätzen mit O_2-reicherem Gasgemisch aus. Man sieht, daß auch die Ansätze mit 10—20 Proc. O_2 im wesentlichen nach kaum geänderter Reaktionsordnung verlaufen, und daß in diesem

Digitized by Google

Falle, wo durch die Reaktion selbst keine erhebliche Hemmung geschaffen wird, die Abhängigkeit von der O_2-Konzentration keine große ist. So bleiben nach 2 Stunden II hinter III und III hinter IV nur um ein weniges zurück, obwohl zu dieser Zeit in II bereits 78 Proc., in III 69 Proc., in IV 63 Proc. des vorhandenen Sauerstoffs verbraucht sind.

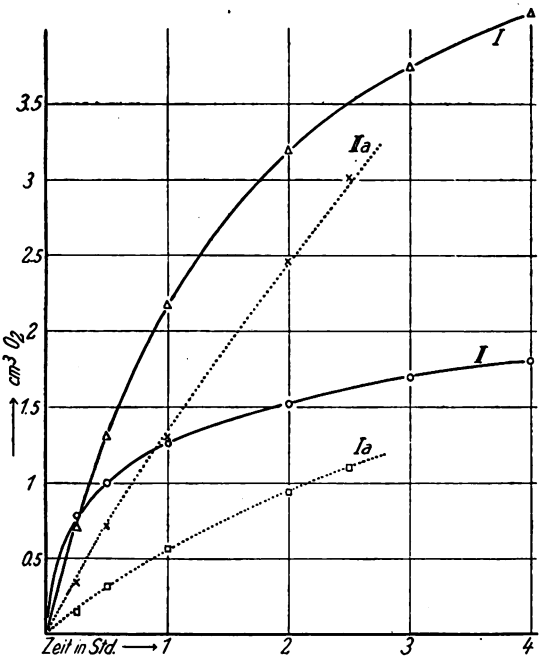


Fig. 5. Eisenpulver und Eisenamalgam bei Gegenwart von Luft und O_2.

I Pulver und Luft Ia Amalgam und Luft.
II „ „ O_2 IIa „ „ O_2

Immerhin tritt auch schon in den Gasgemischen vom O_2-Gehalt der Luft und von noch geringerem eine gewisse Hemmung hervor. Sie wird erkennbar, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit vergleicht, die in III gemessen wird, nachdem die O_2-Konzentration in II erreicht ist, mit der Anfangsgeschwindigkeit in II, und von demselben Gesichtspunkt aus die in IV gegenüber der Anfangsgeschwindigkeit in III.

Digitized by Google

Nach 30 Minuten sind in III angenähert 1000 cmm O_2 verbraucht. In den folgenden 60 Minuten werden durchschnittlich 1130 cmm aufgenommen, in II in der ersten Stunde 1375 cmm.

IV hat nach 30 Minuten dieselbe O_2-Konzentration erreicht wie III zu Anfang, nach 60 Minuten die Anfangskonzentration von II. Von 30—90 Minuten werden in IV 1320 cmm O_2 aufgenommen, von III in der ersten Stunde dagegen 1630. Von der ersten zur zweiten Stunde verbraucht IV 970 cmm, II dagegen während der ersten Stunde 1375.

Eine außerordentlich starke Selbsthemmung zeigt dagegen die Autoxydation in reinem Sauerstoff (V). Schon nach $^1/_4$ Stunde wird der gleich zu Anfang mehrfach überlegene Ansatz von IV eingeholt und bleibt dann, sich dauernd verlangsamend, schon nach 45 Minuten sogar hinter dem Versuch mit 10-proc. Gasgemisch zurück.

Vergleicht man damit die Reaktionsverhältnisse des *Eisenamalgams*, so findet man hier ausgesprochene Proportionalität zwischen O_2-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Der in Fig. 5 aufgezeichnete Versuch stellt diese Tatsache dar und läßt gleichzeitig in der mitaufgenommenen Umsatzkurve von Eisenpulver bei Gegenwart von reinem Sauerstoff (II) und von Luft (I) das entgegengesetzte Verhalten der beiden Formen des Eisens mit voller Deutlichkeit erkennen.

Es interessierte weiter, festzustellen, ob die Passivierung, die das Eisenpulver durch reinen Sauerstoff erfährt, andauerte, d. h. ob die Reaktion gehemmt bleibt, auch wenn man das 100-proc. Gas nach einiger Zeit durch ein Gemisch von 10 Proc. O_2 und 90 Proc. N_2 ersetzt.

Tabelle 32.

Min.	I		II
	a	b	
5	133	166	168
10	235	300	290
15	355	425	410
30	640	745	675
45	875	930	880
60	1050	1150	1050
75	1200	1340	1180
90	1360	1480	1300

Digitized by Google

Man schüttelte 0,1 g Eisenpulver in der gewohnten Weise, einmal in doppeltem Ansatz unter 10-proc. Gas (I), daneben unter reinem Sauerstoff (II). Nach 90 Minuten waren dort im Mittel 1630, hier 960 cmm O_2 aufgenommen. Jetzt unterbrach man und füllte alle Gefäße mit 10-proc. Gas. Dann wurde der O_2-Verbrauch von neuem gemessen. Von II wurde nur ein Ansatz weitergeführt.

Es ergibt sich, daß die hemmende Wirkung, die 100-proc. Sauerstoff ausübt, keine nachhaltige ist. II bleibt hinter I nicht merkbar zurück. Man muß wohl annehmen, daß nur die dauernde Berührung mit dem konzentrierten Gas den Zusammenhalt der schützenden Oxydschicht verbürgt und daß diese alsbald durchbrochen wird, wenn diese Bedingungen fehlen. In vermindertem Maß hat sich diese Erscheinung ja auch bei der Passivierung durch andere Oxydationsmittel gezeigt.

Es seien an dieser Stelle in aller Kürze die Beobachtungen mitgeteilt, die über den Einfluß der *Schüttelgeschwindigkeit* auf die O_2-Aufnahme durch Eisenamalgam gemacht wurden. Dieser Einfluß ist sehr bedeutend, was verständlich ist, wenn man beachtet, daß die jeweilige Herausbeförderung neuen Metalls an die Oberfläche an die mechanische Bewegung der Masse gebunden ist.

Bei *einer* Hin- und Herbewegung in der Sekunde beträgt der O_2-Verbrauch unter Sauerstoff wie unter Luft rund die Hälfte von dem bei der normalen Schüttelgeschwindigkeit von 2 Umdrehungen. Erhöht man die Bewegung auf das Doppelte (4 Gänge pro sec), so wird die Geschwindigkeit des Umsatzes unter O_2 auf mehr als das Dreifache, die unter Luft nur auf den doppelten Betrag erhöht.

Die Passivierung durch Hydroperoxyd.

Es ist oben (S. 275) dargetan worden, daß eine verdünnte H_2O_2-Lösung ($^n/_{100}$) eine rasch ablaufende Oxydationswirkung gegen Eisenpulver ausübt. Nur 15 Proc. des Peroxyds wurden katalytisch in Wasser und Sauerstoff zersetzt.

Erhöht man die Konzentration des Hydroperoxyds bei sonst gleichen Bedingungen auf das 10-fache, so werden nur noch rund 10 Proc. und zwar gleich zu Anfang des Versuchs für die Oxydation des Eisens nutzbar gemacht; der weitaus überwiegende Teil erfährt die katalytische Zersetzung.

Digitized by Google

0,1 g Eisenpulver, 10 ccm etwa $^n/_{10}$-H_2O_2-Lösung, unter reinstem Stickstoff. T = 37,5°. Bei völliger Zersetzung des H_2O_2 wären 5300 cmm O_2 zu erwarten. Hier wurde in jedem Ansatz der entwickelte Sauerstoff und gleichzeitig das noch vorhandene H_2O_2 bestimmt.

Tabelle 33.

Min.	Entw. O_2	$^n/_{10}$-H_2O_2best.	Für Oxydat. verbr.
$^1/_2$	285	7,3	915[1])
2	1350	5,8	710
3	1800	5,3	530
5	3150	3,5	190
$7^1/_2$	3400	2,7	390
10	3500	1,65	875
15	4000	1,0	740
20	4800	0,38	290
30	5000	0,002	290

Ferner wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, in der die Konzentration des Hydroperoxyds zwischen $^n/_{1000}$ und 5 n variiert wurde.

	I (a u. b)	II	III	IV	V	VI	VII
An H_2O_2	—	$^n/_{1000}$	$^n/_{100}$	$^n/_{10}$	$^n/_2$	$^n/_1$	5n

Sämtliche Ansätze wurden $2^1/_2$ Stunden lang in geöffneten Gefäßen im langsamen Strom von reinstem Stickstoff bei 37,5° geschüttelt. Der Inhalt von Ia und b war nach dieser Zeit unverändert, in II, III, IV hatte sich zu Anfang in zunehmendem Maße Sauerstoff entwickelt und braunes Oxyd ausgeschieden. Die Inhalte von V, VI und VII zeigten äußerlich keine Veränderung. Die O_2-Entwicklung war gering.

Die zum Abschluß gekommenen Ansätze wurden nun durch Abgießen in Eisenrückstand und Flüssigkeit geschieden. In dem Wasser aus I, II, III und IV war kein Hydroperoxyd mehr nachzuweisen, was nach den früheren Ergebnissen zu erwarten war. Dagegen enthielten V, VI und VII noch reichliche Mengen davon. Der Gehalt der abgegossenen Lösungen wurde mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ bestimmt.

	V	VI	VII
Anfangstiter, ccm $^n/_1$	9,5	19,0	95,0
nach dem Versuch .	5,4	15,15	83,5
in Proc.	57	80	88

[1]) Die Menge des zur Oxydation verbrauchten H_2O_2 ist hier in cmm O_2 angegeben. Die Werte schwanken, da lauter Einzelversuche ausgeführt sind, um 550 cmm herum, das entspricht rund 10 Proc. des eingesetzten Hydroperoxyds.

Digitized by Google

Um das Verhalten des in den Gefäßen zurückgebliebenen Eisenpulvers gegen Sauerstoff zu prüfen, wurde der Rückstand aller Gefäße dreimal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, so daß schließlich nirgends mehr H_2O_2 nachzuweisen war. Hierauf wurde wieder unter 10 ccm reinstem Wasser und Sauerstoff geschüttelt. Wegen der verhältnismäßig hohen O_2-Werte, die aber, da sie einem Vergleich dienen, trotzdem zu benutzen sind, vgl. Anm. auf S. 290.

Tabelle 34.

Min.	I		II	III	IV	V	VI	VII
	a	b						
5	880	920	1040	1280	1270	680	655	405
10	1310	1380	1700	2140	2100	1000	910	560
15	1640	1750	2260	2840	2780	1250	1100	675
30	2100	2240	3040	3660	3500	1560	1330	810
45	2340	2500	3480	4130	3830	1750	1440	890
60	2520	2700	3660	4440	4050	1875	1540	945
90	2780	2950	4000	4750	4300	2020	1620	985

H_2O_2 wirkt in niederer Konzentration aktivierend auf die seiner Einwirkung angeschlossene Reaktion des Eisens mit Sauerstoff. II, III und IV übertreffen im Umsatz die Kontrollansätze Ia und b um ein Beträchtliches. Man könnte sich vorstellen, daß es sich bei dem Angriff verdünnten Hydroperoxyds um eine Auflockerung und Vergrößerung der Metalloberfläche handle. Dagegen setzt die Vorbehandlung mit $^n/_2$-H_2O_2 die Reaktionsfähigkeit des Eisens gegen Sauerstoff herab und dieser passivierende Einfluß steigert sich bei VI und VII. Immerhin aber ist zu beachten, daß auch die $2^1/_2$-stündige Einwirkung der starken 5n-H_2O_2-Lösung dem Eisen noch die Fähigkeit läßt, mit $^1/_3$ der normalen Geschwindigkeit sich zu autoxydieren.

Der Ersatz von Sauerstoff durch andere Wasserstoffacceptoren.

Da die Autoxydation des metallischen Eisens sicher nicht auf eine direkte Anlagerung des Sauerstoffs zurückzuführen ist, sondern — welche Auffassung man darüber auch im

Digitized by Google

einzelnen haben mag — auf eine Zersetzung des Wassers, so muß es möglich sein, den Sauerstoff in seiner Funktion der Bindung des Wasserstoffs durch einen andern, seiner Affinität nach geeigneten Wasserstoffacceptor zu ersetzen.

Wir finden, daß unter Ausschluß von Sauerstoff auch die sonst zu dieser Ersatzleistung herangezogenen Substanzen, nämlich *Chinon*, *Methylenblau*, *Diäthylperoxyd*, *Dithio-diglykolat* in rein wäßriger Lösung das „Rosten" des Eisens bewirken.

Chinon. Man schüttelte 0,1 g Eisenpulver unter reinstem Stickstoff in 10 ccm $^n/_{10}$-Chinonlösung. Temp. 37,5°. Nach bestimmten Zeiten wurde je einer der gleichen Ansätze zur Bestimmung des noch vorhandenen Chinons nach der Methode von Willstätter und Majima aus dem Thermostaten herausgenommen. In $^n/_{400}$- und in $^n/_{40}$-Blausäurelösung verlief der Umsatz mit genau derselben Geschwindigkeit.

Der Anfangstiter der Chinonlösung entsprach 9,94 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

	Nach 15	30	60 Min.
$^n/_{10}$-Chinon	9,53	9,10	8,42
Verbraucht	0,41	0,83	1,52
Entsprechend cmm O_2 . .	230	465	850

In der letzten Horizontale ist die äquivalente Menge Sauerstoff angegeben. Man sieht, daß der Umsatz mit Chinon dem mit Sauerstoff der Größenordnung nach ungefähr entspricht.

Fügte man dem Eisen vor dem Zusatz des Chinons minimale Mengen *Kupfersulfat* zu, so stieg die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Chinon außerordentlich stark an.

$CuSO_4$ ccm	0,1 $^m/_{1000}$	0,33 $^m/_{1000}$	0,1 $^m/_{100}$	0,33 $^m/_{100}$
Chinonverbrauch nach 15 Min. ccm $^n/_{10}$ . . .	1,52	2,25	5,68	9,84

Anfangstiter 9,85 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

Ebenso wirkt auch *Neutralsalz*, genau wie mit Sauerstoff als Dehydrierungsmittel, schon in minimalen Konzentrationen ungemein stark beschleunigend.

Digitized by Google

Je 0,1 g Eisenpulver auf 10 ccm $^n/_{10}$-Chinon (9,6 ccm $^n/_{10}$), T = 37,5°. Gas: Stickstoff. Der Na_2SO_4-Gehalt der einzelnen Versuche war:

	I	II	III	IV	V	VI
	—	$^m/_{100000}$	$^m/_{10000}$	$^m/_{1000}$	$^m/_{100}$	$^m/_{10}$
Chinonverbrauch nach 15 Min. ccm $^n/_{10}$	1,0	1,55	4,0	5,6	7,1	9,1

Methylenblau. Hier wurde bei der üblichen Schüttelgeschwindigkeit von 2 Touren in der Sekunde die Zeit bestimmt, in der 10 ccm $^n/_{200}$-Methylenblaulösung von 0,1 g Eisenpulver unter reinstem Stickstoff entfärbt wurden. Temp. 37,5°.

In fünf nebeneinander laufenden Gefäßen wurden die Entfärbungszeiten zu 4,5, 4,75, 4,5, 4,75, 4,75 Minuten bestimmt. Dies entspricht einer Sauerstoffaufnahme von 280 ccm. Die gegenüber der Reaktion mit Sauerstoff und Chinon auf rund das 3-fache erhöhte Dehydrierungsgeschwindigkeit erklärt sich aus der Elektrolytnatur des Methylenblaus. $^n/_{400}$-Blausäure verändert die Verhältnisse nicht. In $^m/_1$-Borsäurelösung betrug die Entfärbungszeit 1,5 und 1,54 Minuten.

Diäthylperoxyd. 0,1 g Eisenpulver wurde unter reinstem Stickstoff bei 10° mit 10 ccm $^m/_{10}$-Diäthylperoxyd-Lösung (0,9 Proc.) geschüttelt.

Zur Bestimmung des nach den angegebenen Zeiten noch vorhandenen Peroxyds filtrierte man nach Abbruch des einzelnen Versuchs vom Eisen in eine Druckflasche ab, spülte zweimal mit je 5 ccm Wasser nach und erwärmte 30 Minuten lang nach Zusatz von 5 ccm 30-proc. KJ-Lösung, 5 ccm 30-proc. H_2SO_4 und 2 ccm $^n/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung auf 70°. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ titriert. Die Methode ist von Herrn F. Chrometzka ausgearbeitet worden.

Anfangstiter des Diäthylperoxyds = 10,8 ccm $^n/_{10}$.

Nach Minuten	15	30	60	90	180
Diäthylperoxyd.	10,2	9,2	8,3	7,7	7,0
Verbraucht ccm $^n/_{10}$ . . .	0,6	1,6	2,5	3,1	3,8
Entsprechend cmm O_2 . .	335	895	1400	1735	2130

In $^m/_{400}$- und $^m/_{40}$-Blausäure wurde nach 30 Minuten ein Verbrauch von 2,0 und 1,5 ccm $^n/_{10}$ festgestellt.

Digitized by Google

Auch hier übt ein geringer Zusatz von Kupfervitriol eine stark beschleunigende Wirkung aus.

$CuSO_4$ ccm.	0,1 $^m/_{1000}$	0,33 $^m/_{1000}$	0,1 $^m/_{100}$	0,33 $^m/_{100}$	0,1 $^m/_{10}$
Verbrauch von Diäthyl-peroxyd nach 15′	2,4	3,7	6,0	8,6	10,7

Dithio-diglykolsäure. 0,1 g Eisenpulver wurde bei 37,5° in 10 ccm 0,11 m-Natriumsalzlösung unter reinstem Stickstoff geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten wurde je ein Ansatz in einen Überschuß von $^n/_{10}$-Jodlösung filtriert; der Überschuß von Jod wurde mit Thiosulfat aus einer Mikrobürette zurücktitriert. Der Verbrauch an Jod entspricht der gebildeten Thioglykolsäure. Endwert 18,8 ccm $^n/_{10}$.

Nach Stunden	0,25	0,5	1	14
ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat . . .	1,18	2,12	2,4	18,0

Theoretische Folgerungen.

Von den mitgeteilten Beobachtungen scheinen uns einer näheren Erörterung wert die Unterschiede, die sich bei der Autoxydation des Eisens ergeben haben, einmal im Zustand des freien Metalls und dann in Form seines Amalgams. Alle Ergebnisse stehen im Einklang mit der herrschenden Annahme, daß dem Rostprozeß am kompakten Metall in der Hauptsache ein elektrochemischer Vorgang zugrunde liegt. Es bilden sich gemäß dieser Annahme auf der Oberfläche des Metalls Lokalelemente heraus, deren Potential zu einer Wasserzersetzung führt. Die Wasserstoffentwicklung wird hintangehalten durch die kathodische Überspannung, die das Gas festhält, aus der es aber durch den hinzutretenden Sauerstoff infolge des chemischen Prozesses der Wasserbildung herausgenommen wird. Dem Sauerstoff gleich wirken die von uns in die Reaktion gebrachten „Depolarisatoren" Chinon, Methylenblau und Diäthylperoxyd.

Das primäre Produkt, das aus der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff hervorgeht, das *Hydroperoxyd*, beteiligt sich wie wir gezeigt haben, selbst am Oxydationsprozeß, indem es als Acceptor für zwei weitere

Digitized by Google

H-Atome oder auch für die Überführung von Fe^{II} in Fe^{III} wirksam ist.

Die starke Beschleunigung der Autoxydation des Eisenpulvers, zu der schon minimale Zusätze von Neutralsalzen Anlaß geben, wird man kaum anders als aus dem durch die vorhandenen Ionen erleichterten Stromdurchgang erklären können. Wesentliche Potentialänderungen kommen jedenfalls hier nicht in Betracht.

Dagegen wird man die Wirkung erhöhter Acidität, die sich schon bei geringer p_H-Erniedrigung in starkem Maß bemerkbar macht, auf eine Erhöhung des Potentialunterschiedes $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$ gegen $H/H^{\cdot}$ zurückzuführen haben.

Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich der katalytische Einfluß der Blausäure und der Aminosäuren kaum verstehen, da die durch diese Zusätze hervorgebrachte p_H-Änderung minimal ist. Auch kann ihre Beteiligung als Elektrolyte bei ihrer sehr geringen Dissoziation nicht von Bedeutung sein. Wir glauben eher, daß die Blausäure dadurch beschleunigend wirkt, daß sich aus ihr ein komplexes Zwischenprodukt bildet, das die Lösungstension des Metalls erhöht. Die Parallele mit dem Prozeß der „Cyanidlaugerei" der edlen Metalle, die ja auch einen Autoxydationsvorgang darstellt, liegt nahe.

In derselben Richtung wird man auch die Erklärung für den beschleunigenden Einfluß der Aminosäuren zu suchen haben, obwohl uns die nähere Kenntnis der hier in Frage stehenden Eisen-Komplexverbindungen fehlt.

Die Erscheinung der Passivierung tritt bei unseren Versuchen mit aller Deutlichkeit hervor. Es zeigt sich, daß schon die Konzentration des Sauerstoffs eine unzweideutige Rolle spielt. Unter dem reinen Gas ist zu Beginn der Reaktion der Umsatz groß, um sich dann bald auf Bruchteile der Anfangsgeschwindigkeit herabzumindern. Es liegt grundsätzlich derselbe Effekt vor, den starke Oxydationsmittel auf das metallische Eisen ausüben. Seine Oberfläche wird in kurzer Zeit mehr oder weniger dicht von einem schützenden Oxydmantel überdeckt. Kleine Sauerstoffkonzentrationen wirken zu Anfang langsamer, aber auf die Dauer nachhaltiger autoxy-

Digitized by Google

dierend. Man hat den Eindruck, daß das Metall nach und nach angenagt werde, derart, daß die metallische Oberfläche sich dauernd erneuert. Die topochemischen Feinheiten, die offenbar für das Gesamtbild bestimmend sind, zu erforschen, wird gewiß sehr schwierig sein.

Auch beim Hydroperoxyd haben sich analoge Verhältnisse ergeben. In mäßiger Konzentration ist seine Oxydationswirkung bedeutend. Nur ein geringer Teil des Einsatzes verfällt der zersetzenden Katalyse. Stärkere H_2O_2-Lösungen machen das Eisen alsbald passiv der Oxydation gegenüber und der größte Teil der Substanz wird an der passiven Oberfläche in Wasser und Sauerstoff zerlegt.

Die Autoxydation des Eisenamalgams verläuft in vielen Einzelheiten anders, als die des festen Metalls. Bei ihr versagen die katalytischen Einflüsse, die Eisenpulver durch Neutralsalze und durch Erhöhung der Acidität erfährt. Es fällt schwer, die elektrochemische Vorstellung von Lokalelementen auf das im Quecksilber gelöste und in fortwährender Durchmischung sich befindende Metall zu übertragen, und der Umstand, daß in saurem Medium die Geschwindigkeit der Reaktion nicht erhöht, sondern sogar vermindert wird, scheint uns mit aller Entschiedenheit gegen eine solche Annahme zu sprechen. Wir glauben vielmehr, daß unsere Versuche darauf hinweisen, daß es sich bei der Autoxydation des Eisens im Amalgam um einen rein chemischen Prozeß handelt, so wie ihn bereits M. Traube für das Beispiel des Zinks formuliert hat und wie er in der Einleitung wiedergegeben wurde. Wenn dieser Schluß zu Recht besteht, dann wird man aber die Möglichkeit der rein chemischen Reaktion dem festen Metall nicht vorenthalten können, dessen Autoxydation sich, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, als eine Kombination der beiden Vorgänge, des rein chemischen und des elektrochemischen darstellt. Welcher von beiden in völlig neutralem Medium überwiegt, kann nicht entschieden werden.

Darin, daß die Autoxydation des Eisenamalgams, wenigstens in den übersichtlichen Fällen, von „passivierenden“

Digitized by Google

Faktoren nicht berührt wird, darf man einen weiteren Anhaltspunkt für die hier geäußerte Auffassung erblicken. Für das Verständnis der „Passivierung" des Eisens werden ja außer den hier in den Vordergrund gestellten Momenten des Oberflächenschutzes auch die elektrochemischen Veränderungen der Oberfläche herangezogen.

Berichtigung.

Bd. 469, S. 69, letzte Zeile:

statt $C_{51}H_{16}O_2N_2$ lies: $C_{15}H_{16}O_2N_2$.

(Abgeschlossen am 9. April 1929.)

Digitized by Google